MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

II. BAND.

JAHRGANG 1881.

WIEN.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.
1882.

608.653-B.Neu-Per
2
1881

ÖSTERR. NATIONALBIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Goldschmiedt, G. und **Schmidt,** M. v., Untersuchungen über das Stuppfett 1

Brücke, E. v., Über eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure 23

Weidel, H., Über eine Tetrahydrocinchoninsäure 29

Eder, J. M. und **Pizzighelli,** J., Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers 33

Oser, J. und **Kalmann,** W., Über ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure 50

Kretschy, M., Untersuchungen über die Kynurensäure. I. 57

Maly, R. und **Hinteregger,** F., Studien über Caffeïn und Theobromin I. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt) 87

Mauthner, J. und **Suida,** W., Über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren. (Mit 3 Holzschnitten) 98

Brücke, E., Nachtrag zu der am 7. Jänner gemachten Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure 122

Maly, R. und **Hinteregger,** F., Studien über Caffeïn und Theobromin II. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt) 126

Skraup, Z. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. I. Mittheilung. (Mit 3 Holzschnitten) 139

Wald, F., Studie über Energie producirende chemische Processe . . 171

Herzig, J., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-Di- und Tribrombenzol 192

Heindl, Joh. Bapt., Über krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen 200

Weselsky, P. und **Benedikt,** R., Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther 212

Janovsky, J. V., Über eine neue Azobenzoldisulfosäure 219

Schrötter, Hugo, Über die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther . 224

Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campherkohlensäure 233

Goldschmidt, H., Über die Einwirkung von molecularem Silber auf die Kohlenstoffchloride 253

Seite

Cobenzl, A., Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten 259
Gröger, Max, Die Sulfochromite 266
Andreasch, R., Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans 276
Haitinger, L., Über Nitroolefine 286
Dubelir, D., Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natron auf die Zusammensetzung des Blutes . . 295
Domac, Julius, Über das Hexylen aus Mannit 309
Benedikt, R. und **Hübl,** A. Freih. v., Über Dinitro- und Trinitroresorcin 323
Fischer, Heinrich, Über resorcinsulfosaure Salze. (Mit 9 Holzschnitten) 331
Skraup, Zd. H., Über Cinchonidin und Homocinchonidin 345
Maly, Richard, Über die Dotterpigmente 351
Weselsky, P. und **Benedikt,** R., Über Hydrochinon- und Orcinäther . 369
Loebisch, W. F., und **Looss,** A., Über Glycerin-Xanthogenate . . . 372
Langer, L., Über die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern 382
Herzig, J., Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure 398
Herzig, J., Notiz über cyanursaures Biuret 410
Fürth, Hugo, Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte 416
Goldschmiedt, Guido, Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe 432
Senhofer, C. und **Sarlay,** F., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali 448
Brunner, C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon 458
Zehenter, J., Über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure 468
Haitinger, L., Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus* 485
Weidel, H., Zur Kenntniss der Dichinoline. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 491
Brix, Richard, Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure 507
Schlosser, A., und **Skraup,** Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. II. Mittheilung. (Mit 7 Holzschnitten) 518
Strohmer, F., Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde 539
Scherks, E., Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionssäureäthyläther 541
Etti, C., Beiträge zur Kenntniss des Catechins 547
Kachler, J., Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper 558
Weidel, H., Über eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben 565

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Goldschmiedt, G. und **Schmidt,** M. v., Untersuchungen über das Stuppfett 1

Brücke, E. v., Über eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure 23

Weidel, H., Über eine Tetrahydrocinchoninsäure 29

Eder, J. M. und **Pizzighelli,** J., Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers 33

Oser, J. und **Kalmann,** W., Über ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure 50

Kretschy, M., Untersuchungen über die Kynurensäure. I. 57

Maly, R. und **Hinteregger,** F., Studien über Caffeïn und Theobromin I. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt) 87

Mauthner, J. und **Suida,** W., Über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren. (Mit 3 Holzschnitten) 98

Brücke, E., Nachtrag zu der am 7. Jänner gemachten Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure 122

Maly, R. und **Hinteregger,** F., Studien über Caffeïn und Theobromin II. Abhandlung. (Mit 1 Holzschnitt) 126

Skraup, Z. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. I. Mittheilung. (Mit 3 Holzschnitten) 139

Wald, F., Studie über Energie producirende chemische Processe . . 171

Herzig, J., Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-Di- und Tribrombenzol 192

Heindl, Joh. Bapt., Über krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen 200

Weselsky, P. und **Benedikt,** R., Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther 212

Janovsky, J. V., Über eine neue Azobenzoldisulfosäure 219

Schrötter, Hugo, Über die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther . 224

Kachler, J. und **Spitzer,** F. V., Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campherkohlensäure 233

Goldschmidt, H., Über die Einwirkung von molecularem Silber auf die Kohlenstoffchloride 253

Seite

Cobenzl, A., Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten 259
Gröger, Max, Die Sulfochromite 266
Andreasch, R., Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans 276
Haitinger, L., Über Nitroolefine 286
Dubelir, D., Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natron auf die Zusammensetzung des Blutes . . 295
Domac, Julius, Über das Hexylen aus Mannit 309
Benedikt, R. und **Hübl,** A. Freih. v., Über Dinitro- und Trinitroresorcin 323
Fischer, Heinrich, Über resorcinsulfosaure Salze. (Mit 9 Holzschnitten) 331
Skraup, Zd. H., Über Cinchonidin und Homocinchonidin 345
Maly, Richard, Über die Dotterpigmente 351
Weselsky, P. und **Benedikt,** R., Über Hydrochinon- und Orcinäther . 369
Loebisch, W. F., und **Looss,** A., Über Glycerin-Xanthogenate . . . 372
Langer, L., Über die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern 382
Herzig, J., Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure 398
Herzig, J., Notiz über cyanursaures Biuret 410
Fürth, Hugo, Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte 416
Goldschmiedt, Guido, Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe 432
Senhofer, C. und **Sarlay,** F., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali 448
Brunner, C., Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon 458
Zehenter, J., Über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure 468
Haitinger, L., Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus* 485
Weidel, H., Zur Kenntniss der Dichinoline. (Mit 1 Holzschnitt) . . . 491
Brix, Richard, Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure 507
Schlosser, A., und **Skraup,** Zd. H., Synthetische Versuche in der Chinolinreihe. II. Mittheilung. (Mit 7 Holzschnitten) 518
Strohmer, F., Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde 539
Scherks, E., Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionssäureäthyläther 541
Etti, C., Beiträge zur Kenntniss des Catechins 547
Kachler, J., Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper 558
Weidel, H., Über eine der α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben 565

Sach-Register.

A.

Acenaphten: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 16—17.
Acetylen: Aus β-Bibrompropionsäure, Zus., Julius Mauthner u. Wilh. Suida. 115—116.
— siehe Monobromacetylen.
Acrylsäuren: Über gebromte Proprionsäuren u. —, siehe Propionsäuren, Über gebromte u. Acrylsäuren.
Adipinsäure-(Äthyl-)äther: Bild. b. d. Einwirkg. v. molecularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther. Eig. Zus., E. Scherks. 546.
Äthan, siehe Perchloräthan.
— siehe Nitroäthan.
Äthyl, siehe Bromäthyl.
Äthylalkohol: Verbindung desselben mit Chlorcalcium, Darst. Eig. Zus. J. B. Heindl. 202—208,
Äthylat, siehe Natriumäthylat.
Äthylcedriret: Salpetersäureverbindg. dess. u. deren Hydrat, Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 215—217.
Äthylen, siehe Di- u. Tribromäthylen.
— siehe Perchloräthylen.
— Einwirk. v. Salpetersäure. L. Haitinger. 289—90.
Äthylendibromid: Einwirk. v. Salpetersäure, Bild. v. Monobromessigsäure, Nitrosylbromür, eventuell Oxalsäure, J. Kachler. 559—562.
Äthylnaphtalin: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 20.
Alkohole: Über krystallinische Verbindungen derselben mit Chlorcalcium, J. B. Heindl. 200.
Allylcyanamid: Einwirkg. auf Thioglycolsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 780—781.
Allylsenfölessigsäure (wahrscheinl.): Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben Ammoniak, Rudolf Andreasch. 778—779.
Allylsulfhydantoïn: Bild. b. d. Einwirk. v. Monochloressigsäure auf Allylsulfoharnstoff, u. b. d. Einwirkg. v. Thioglycolsäure auf Allylcyanamid. Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Zersetzung b. Kochen, Bild. v. Ammoniak u. (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Constitution, Rudolf Andreasch. 777—781.
Allylsulfoharnstoff: Einwirkg. von Monochloressigsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 777—780.

Ameisensäure: Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Bildung b. d. Einwirkg. v. Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat, W. F. Loebisch u. A. Looss. 790—791.
Amidopyren: Bild. aus Mononitropyren u. Zinn u. Salzsäure. Eig. Zus. Salzsäureverbindung, Nichtdarstellbarkeit des Zinndoppelsalzes, Schwefelsäureverbindung, Guido Goldschmiedt. 582—586.
Ammoniak: Aus Caffeïn, Nebenproduct der Oxydation desselben, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 126—127.
— Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Aus Nitroamylen, L. Haitinger. 292.
— Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Rudolf Andreasch. 778—779.
Amylalkohol (Gährungs-): Verbind. dess. m. Chlorcalcium. Darst. Eig. Zus., J. B. Heindl. 209—210.
Amylen, siehe Nitroamylen.
Amylum, siehe Nitroamylum.
Anthracen aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 9—10.
— Bild. b. d. Einwirk. v. Benzylchlorid auf Stilben, Guido Goldschmiedt. 446—447.
— dimethylirtes, siehe Dimethylantracen.
Antimon: Arsen u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Äpfelsäure u. Citronensäure: Über das Vorkommen ders. im *Chelidonium majus*, Ludwig Haitinger. 485—490.
Arsen, Antimon u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Aschenanalysen: Von normalem Hundeblut u. nach Gebrauch von kohlensaurem Natrium, D. Dubelir. 301—306.
Atome: Über das Wesen der doppelten Bindung ders., Julius Wilhelm Brühl. 760—774.
Azobenzoldisulfosäure: Über eine neue. Darst. aus Azobenzol m. Pyroschwefelsäure neben Monosulfosäure u. einer wahrscheinl. isomeren Disulfosäure. Eig. Zus. Salze (Kalium, Silber, Baryum), J. V. Janovsky. 219—223.
Azobenzolsulfisäure (?): Aus Azobenzol u. Pyroschwefelsäure bei 210°, neben einer anderen nicht untersuchten, krystallinischen Substanz, J. V. Janovsky. 223.
Azobenzolcatechin: Bild. aus Diazobenzolchlorid u. Catechin. Darst. Eig. Zus., C. Etti. 552—553.

B.

Benzochinolin, siehe Chinolin.
Benzoësäure: Bild. b. d. Oxydation d. Benzylphenanthrens., Guido Goldschmiedt. 446.

Sach-Register.

A.

Acenaphten: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 16—17.
Acetylen: Aus β-Bibrompropionsäure, Zus., Julius Mauthner u. Wilh. Suida. 115—116.
— siehe Monobromacetylen.
Acrylsäuren: Über gebromte Proprionsäuren u. —, siehe Propionsäuren, Über gebromte u. Acrylsäuren.
Adipinsäure-(Äthyl-)äther: Bild. b. d. Einwirkg. v. molecularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther. Eig. Zus., E. Scherks. 546.
Äthan, siehe Perchloräthan.
— siehe Nitroäthan.
Äthyl, siehe Bromäthyl.
Äthylalkohol: Verbindung desselben mit Chlorcalcium, Darst. Eig. Zus. J. B. Heindl. 202—208,
Äthylat, siehe Natriumäthylat.
Äthylcedriret: Salpetersäureverbindg. dess. u. deren Hydrat, Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 215—217.
Äthylen, siehe Di- u. Tribromäthylen.
— siehe Perchloräthylen.
— Einwirk. v. Salpetersäure. L. Haitinger. 289—90.
Äthylendibromid: Einwirk. v. Salpetersäure, Bild. v. Monobromessigsäure, Nitrosylbromür, eventuell Oxalsäure, J. Kachler. 559—562.
Äthylnaphtalin: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 20.
Alkohole: Über krystallinische Verbindungen derselben mit Chlorcalcium, J. B. Heindl. 200.
Allylcyanamid: Einwirkg. auf Thioglycolsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 780—781.
Allylsenfölessigsäure (wahrscheinl.): Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben Ammoniak, Rudolf Andreasch. 778—779.
Allylsulfhydantoïn: Bild. b. d. Einwirk. v. Monochloressigsäure auf Allylsulfoharnstoff, u. b. d. Einwirkg. v. Thioglycolsäure auf Allylcyanamid. Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Zersetzung b. Kochen, Bild. v. Ammoniak u. (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Constitution, Rudolf Andreasch. 777—781.
Allylsulfoharnstoff: Einwirkg. von Monochloressigsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 777—780.

Ameisensäure: Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Bildung b. d. Einwirkg. v. Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat, W. F. Loebisch u. A. Looss. 790—791.
Amidopyren: Bild. aus Mononitropyren u. Zinn u. Salzsäure. Eig. Zus. Salzsäureverbindung, Nichtdarstellbarkeit des Zinndoppelsalzes, Schwefelsäureverbindung, Guido Goldschmiedt. 582—586.
Ammoniak: Aus Caffeïn, Nebenproduct der Oxydation desselben, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 126—127.
— Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Aus Nitroamylen, L. Haitinger. 292.
— Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Rudolf Andreasch. 778—779.
Amylalkohol (Gährungs-): Verbind. dess. m. Chlorcalcium. Darst. Eig. Zus., J. B. Heindl. 209—210.
Amylen, siehe Nitroamylen.
Amylum, siehe Nitroamylum.
Anthracen aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 9—10.
— Bild. b. d. Einwirk. v. Benzylchlorid auf Stilben, Guido Goldschmiedt. 446—447.
— dimethylirtes, siehe Dimethylantracen.
Antimon: Arsen u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Äpfelsäure u. Citronensäure: Über das Vorkommen ders. im *Chelidonium majus*, Ludwig Haitinger. 485—490.
Arsen, Antimon u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Aschenanalysen: Von normalem Hundeblut u. nach Gebrauch von kohlensaurem Natrium, D. Dubelir. 301—306.
Atome: Über das Wesen der doppelten Bindung ders., Julius Wilhelm Brühl. 760—774.
Azobenzoldisulfosäure: Über eine neue. Darst. aus Azobenzol m. Pyroschwefelsäure neben Monosulfosäure u. einer wahrscheinl. isomeren Disulfosäure. Eig. Zus. Salze (Kalium, Silber, Baryum), J. V. Janovsky. 219—223.
Azobenzolsulfisäure (?): Aus Azobenzol u. Pyroschwefelsäure bei 210°, neben einer anderen nicht untersuchten, krystallinischen Substanz, J. V. Janovsky. 223.
Azobenzolcatechin: Bild. aus Diazobenzolchlorid u. Catechin. Darst. Eig. Zus., C. Etti. 552—553.

B.

Benzochinolin, siehe Chinolin.
Benzoësäure: Bild. b. d. Oxydation d. Benzylphenanthrens., Guido Goldschmiedt. 446.

Benzol: Bildung dess. bei der Destillation von Catechin über Zinkstaub, C. Etti. 555.

— siehe Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Hexabrombenzol u. Mono-Dibrombenzol sulfosäuren.

Benzoylbenzoësäure, siehe Parabenzoylbenzoësäure.

Benzychlorid: Einwirkung auf Diphenyl, Bild. v. Para-Benzyldiphenyl u. Isobenzyldiphenyl, Einwirkung auf Fluoren, Bild. v. Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren), Einwirkung auf Phenanthren, Bild. v. Benzyl-Phenanthren, Einwirkung auf Stilben, Bildung von Anthracen u. nicht definirbaren öligen Körpern, Guido Goldschmiedt. 433—447.

Benzyldiphenyl, siehe Para- u. Isobenzyldiphenyl.

Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren): Darst. Eig. Zus. Const., Guido Goldschmiedt. 443—444.

Benzylfluoren, siehe Benzyldiphenylmethan.

Benzylphenanthren: Bild. aus Phenanthren u. Benzylchlorid, Eig. Zus. Oxydation, Bildung von Phenanthrenchinon u. Benzoësäure, Guido Goldschmiedt. 444—446.

Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte. Über dieselb. Darst. der Berberonsäure. Eig. Zus. Kalisalze, neutrales, einfach- u. zweifachsaures. Darst. Eig. Zus. Zersetzung d. Berberonsäure bei 215°, Bild. v. Nicotinsäure, Platindoppelsalz der letzteren Zus. kryst. Best. Zersetzung der Berberonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Bild. v. Isonicotinsäure, Platindoppelsalz der letzteren, Zus. kryst. Best., trockene Destillat. des einfach sauren Kaliumsalzes der Berberonsäure, Bild. v. neutralem Salze, Nicotinsäure, CO_2 u. etwas Pyridin, Einwirk. von Eisessig auf trockene Berberonsäure im geschlossenen Rohre, Bild. einer neuen Pyridindicarbonsäure. Eig. Zus., Kaliumsalz, Vergleich der bekannten Dicarbonsäuren des Pyridins. Einwirkung von höherer Temperatur auf das zweifachsaure Kaliumsalz der Berberonsäure, Bild. v. Isonicotinsäure. Schlussfolgerungen. Beweis, dass die Berberonsäure als Pyridintricarbonsäure aufzufassen ist. Hugo Fürth. 416—431.

Bernsteinsäure: Bild. aus Hexylen (aus Mannit) b. d. Oxydation mit Salpetersäure neben CO_2 Essigsäure und Buttersäure, Julius Domac. 314—315.

— siehe Dimethylbernsteinsäure.

β-Bibromacrylsäure, siehe β-Dibrompropionsäure.

Bibromäthylen, siehe Dibromäthylen.

β-Bibrompropionsäure, siehe β-Dibromacrylsäure.

Bibrompropylalkohol, siehe Dibrompropylalkohol.

Bindung, doppelte, der Atome: Über das Wesen derselben, Julius Wilhelm Brühl. 760.—774.

Binitrodextrin, siehe Dinitrodextrin.

Biuret: Einwirkung von Jodmethyl u. Methylalkohol, Bildg. v. Ammoniak u. Methylamin, J. Herzig. 405.

Biuret: cyanursaures: Notiz über dass., Darst. Eig. Zus., Vergl. m. cyanursauremHarnstoff, Verhalten gegen Barythydrat, Ausscheidung v. 3 N als Ammoniak, Verhalten gegen unterbromigsaures Natron, Ausscheidung von nur 2 N als solchem, auch unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Beweis, dass nur die zwei N der zwei Amidogruppen austreten, J. Herzig. 410—415.

Blei, metallisches: Über die Einwirkung dess. auf wässerige Bleinitratlösungen, N. v. Lorenz. 810.

Bleinitrat: Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Lösungen dess. Bildung von verschiedenen basischen Nitraten u. Nitriten u. Doppelverbindungen beider, von denen einige mit schon früher bekannten aber nicht richtig interpretirten identificirt werden und deren Bildung abhängig ist von der Dauer der Einwirkung der Temp., der Menge des in Verwendung gebrachten Bleies, der Concentration. Formeln, Theoretisches, N. v. Lorenz. 810—841.

Bleinitrite: Basische und Verbindungen ders. mit basischen Bleinitraten, erhalten durch Einwirkung von metallischem Blei auf Bleinitratlösungen, N. v. Lorenz. 810—841.

Blut: Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natrium auf die Zusammensetzung desselben, D. Dubelir. 295—308.

Borneol: Einwirkung von Natrium auf dasselbe, Bild. v. Borneolnatrium, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 235.

— Einwirkung von Natrium u. Kohlensäure auf dasselbe, Bild. v. borneolkohlens. Natron, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 236—237.

Borneoläther: Essigsäure-Verbindung dess. Über die Oxydation derselben. Darst. d. Äthers, Oxydation m. Chromsäure, Bild. eines Körpers $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxyisochampher) resp. seines Acetylderivats. Eig. Zus., Verhalt. gegen Natriumamalgam, gegen fünffach Chlorphosphor, Bild. eines Di-(resp. Tri-)chlorids, gegen Salpetersäure, Bild. v. Camphansäure (Blei-Cadmiumsalz). Theoretisches, Hugo Schrötter. 224 — 231.

Borneolkohlensäure u. Campherkohlensäure: Untersuchungen über dieselben. — Borneolnatrium (Eig. Zus.), borneolkohlensaures Natrium (Eig. Zus.), Campherkohlensäure aus Campher, Kohlensäure u. Natrium (Eig. Schmelzp., Kryst. Zus.), Salze (Barium, Natrium), Einwirkung von Acetylchlorid, Phosphorsäureanhydrid, Anhydridbildung (Eig. Schmelzp. Zus.) von Phosphorpentachlorid unter Bild. eines Chlorids (Eig. Schmelzp. Zus. Kryst.), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 233—252.

Borneolkohlensaures Natrium: Aus Borneolnatrium u. Kohlensäure, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 236—237.

Borneolnatrium: Bild. b. d. Einwirkg. v. Natrium auf Borneol, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 235.

Brechungscoëfficienten des Copaivabalsams (Maracaïbo), des Copaiva terpens des blauen Capaivaöls (Copaivaölhydrat), A. Vogl. 508, 509, 512.

Sach-Register.

A.

Acenaphten: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 16—17.
Acetylen: Aus β-Bibrompropionsäure, Zus., Julius Mauthner u. Wilh. Suida. 115—116.
— siehe Monobromacetylen.
Acrylsäuren: Über gebromte Proprionsäuren u. —, siehe Propionsäuren, Über gebromte u. Acrylsäuren.
Adipinsäure-(Äthyl-)äther: Bild. b. d. Einwirkg. v. molecularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther. Eig. Zus., E. Scherks. 546.
Äthan, siehe Perchloräthan.
— siehe Nitroäthan.
Äthyl, siehe Bromäthyl.
Äthylalkohol: Verbindung desselben mit Chlorcalcium, Darst. Eig. Zus. J. B. Heindl. 202—208,
Äthylat, siehe Natriumäthylat.
Äthylcedriret: Salpetersäureverbindg. dess. u. deren Hydrat, Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 215—217.
Äthylen, siehe Di- u. Tribromäthylen.
— siehe Perchloräthylen.
— Einwirk. v. Salpetersäure. L. Haitinger. 289—90.
Äthylendibromid: Einwirk. v. Salpetersäure, Bild. v. Monobromessigsäure, Nitrosylbromür, eventuell Oxalsäure, J. Kachler. 559—562.
Äthylnaphtalin: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 20.
Alkohole: Über krystallinische Verbindungen derselben mit Chlorcalcium, J. B. Heindl. 200.
Allylcyanamid: Einwirkg. auf Thioglycolsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 780—781.
Allylsenfölessigsäure (wahrscheinl.): Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben Ammoniak, Rudolf Andreasch. 778—779.
Allylsulfhydantoïn: Bild. b. d. Einwirk. v. Monochloressigsäure auf Allylsulfoharnstoff, u. b. d. Einwirkg. v. Thioglycolsäure auf Allylcyanamid. Darst. Eig. Zus. Chlorhydrat, Zersetzung b. Kochen, Bild. v. Ammoniak u. (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Constitution, Rudolf Andreasch. 777—781.
Allylsulfoharnstoff: Einwirkg. von Monochloressigsäure, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 777—780.

Ameisensäure: Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Bildung b. d. Einwirkg. v. Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat, W. F. Loebisch u. A. Looss. 790—791.
Amidopyren: Bild. aus Mononitropyren u. Zinn u. Salzsäure. Eig. Zus. Salzsäureverbindung, Nichtdarstellbarkeit des Zinndoppelsalzes, Schwefelsäureverbindung, Guido Goldschmiedt. 582—586.
Ammoniak: Aus Caffeïn, Nebenproduct der Oxydation desselben, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 126—127.
— Aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Aus Nitroamylen, L. Haitinger. 292.
— Bild. beim Kochen einer Lösung v. Allylsulfhydantoïn neben (wahrscheinl.) Allylsenfölessigsäure, Rudolf Andreasch. 778—779.
Amylalkohol (Gährungs-): Verbind. dess. m. Chlorcalcium. Darst. Eig. Zus., J. B. Heindl. 209—210.
Amylen, siehe Nitroamylen.
Amylum, siehe Nitroamylum.
Anthracen aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 9—10.
— Bild. b. d. Einwirk. v. Benzylchlorid auf Stilben, Guido Goldschmiedt. 446—447.
— dimethylirtes, siehe Dimethylantracen.
Antimon: Arsen u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Äpfelsäure u. Citronensäure: Über das Vorkommen ders. im *Chelidonium majus*, Ludwig Haitinger. 485—490.
Arsen, Antimon u. Eisen, Trennung derselben von Wolfram nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.
Aschenanalysen: Von normalem Hundeblut u. nach Gebrauch von kohlensaurem Natrium, D. Dubelir. 301—306.
Atome: Über das Wesen der doppelten Bindung ders., Julius Wilhelm Brühl. 760—774.
Azobenzoldisulfosäure: Über eine neue. Darst. aus Azobenzol m. Pyroschwefelsäure neben Monosulfosäure u. einer wahrscheinl. isomeren Disulfosäure. Eig. Zus. Salze (Kalium, Silber, Baryum), J. V. Janovsky. 219—223.
Azobenzolsulfisäure (?): Aus Azobenzol u. Pyroschwefelsäure bei 210°, neben einer anderen nicht untersuchten, krystallinischen Substanz, J. V. Janovsky. 223.
Azobenzolcatechin: Bild. aus Diazobenzolchlorid u. Catechin. Darst. Eig. Zus., C. Etti. 552—553.

B.

Benzochinolin, siehe Chinolin.
Benzoësäure: Bild. b. d. Oxydation d. Benzylphenanthrens., Guido Goldschmiedt. 446.

Benzol: Bildung dess. bei der Destillation von Catechin über Zinkstaub, C. Etti. 555.

— siehe Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Hexabrombenzol u. Mono-Dibrombenzol sulfosäuren.

Benzoylbenzoësäure, siehe Parabenzoylbenzoësäure.

Benzychlorid: Einwirkung auf Diphenyl, Bild. v. Para-Benzyldiphenyl u. Isobenzyldiphenyl, Einwirkung auf Fluoren, Bild. v. Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren), Einwirkung auf Phenanthren, Bild. v. Benzyl-Phenanthren, Einwirkung auf Stilben, Bildung von Anthracen u. nicht definirbaren öligen Körpern, Guido Goldschmiedt. 433—447.

Benzyldiphenyl, siehe Para- u. Isobenzyldiphenyl.

Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren): Darst. Eig. Zus. Const., Guido Goldschmiedt. 443—444.

Benzylfluoren, siehe Benzyldiphenylmethan.

Benzylphenanthren: Bild. aus Phenanthren u. Benzylchlorid, Eig. Zus. Oxydation, Bildung von Phenanthrenchinon u. Benzoësäure, Guido Goldschmiedt. 444—446.

Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte. Über dieselb. Darst. der Berberonsäure. Eig. Zus. Kalisalze, neutrales, einfach- u. zweifachsaures. Darst. Eig. Zus. Zersetzung d. Berberonsäure bei 215°, Bild. v. Nicotinsäure, Platindoppelsalz der letzteren Zus. kryst. Best. Zersetzung der Berberonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Bild. v. Isonicotinsäure, Platindoppelsalz der letzteren, Zus. kryst. Best., trockene Destillat. des einfach sauren Kaliumsalzes der Berberonsäure, Bild. v. neutralem Salze, Nicotinsäure, CO_2 u. etwas Pyridin, Einwirk. von Eisessig auf trockene Berberonsäure im geschlossenen Rohre, Bild. einer neuen Pyridindicarbonsäure. Eig. Zus., Kaliumsalz, Vergleich der bekannten Dicarbonsäuren des Pyridins. Einwirkung von höherer Temperatur auf das zweifachsaure Kaliumsalz der Berberonsäure, Bild. v. Isonicotinsäure. Schlussfolgerungen. Beweis, dass die Berberonsäure als Pyridintricarbonsäure aufzufassen ist. Hugo Fürth. 416—431.

Bernsteinsäure: Bild. aus Hexylen (aus Mannit) b. d. Oxydation mit Salpetersäure neben CO_2 Essigsäure und Buttersäure, Julius Domac. 314—315.

— siehe Dimethylbernsteinsäure.

β-Bibromacrylsäure, siehe β-Dibrompropionsäure.

Bibromäthylen, siehe Dibromäthylen.

β-Bibrompropionsäure, siehe β-Dibromacrylsäure.

Bibrompropylalkohol, siehe Dibrompropylalkohol.

Bindung, doppelte, der Atome: Über das Wesen derselben, Julius Wilhelm Brühl. 760.—774.

Binitrodextrin, siehe Dinitrodextrin.

Biuret: Einwirkung von Jodmethyl u. Methylalkohol, Bildg. v. Ammoniak u. Methylamin, J. Herzig. 405.

Biuret: cyanursaures: Notiz über dass., Darst. Eig. Zus., Vergl. m. cyanursauremHarnstoff, Verhalten gegen Barythydrat, Ausscheidung v. 3 N als Ammoniak, Verhalten gegen unterbromigsaures Natron, Ausscheidung von nur 2 N als solchem, auch unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Beweis, dass nur die zwei N der zwei Amidogruppen austreten, J. Herzig. 410—415.

Blei, metallisches: Über die Einwirkung dess. auf wässerige Bleinitratlösungen, N. v. Lorenz. 810.

Bleinitrat: Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Lösungen dess. Bildung von verschiedenen basischen Nitraten u. Nitriten u. Doppelverbindungen beider, von denen einige mit schon früher bekannten aber nicht richtig interpretirten identificirt werden und deren Bildung abhängig ist von der Dauer der Einwirkung der Temp., der Menge des in Verwendung gebrachten Bleies, der Concentration. Formeln, Theoretisches, N. v. Lorenz. 810—841.

Bleinitrite: Basische und Verbindungen ders. mit basischen Bleinitraten, erhalten durch Einwirkung von metallischem Blei auf Bleinitratlösungen, N. v. Lorenz. 810—841.

Blut: Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natrium auf die Zusammensetzung desselben, D. Dubelir. 295—308.

Borneol: Einwirkung von Natrium auf dasselbe, Bild. v. Borneolnatrium, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 235.

— Einwirkung von Natrium u. Kohlensäure auf dasselbe, Bild. v. borneolkohlens. Natron, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 236—237.

Borneoläther: Essigsäure-Verbindung dess. Über die Oxydation derselben. Darst. d. Äthers, Oxydation m. Chromsäure, Bild. eines Körpers $C_{10}H_{16}O_2$ (Oxyisochampher) resp. seines Acetylderivats. Eig. Zus., Verhalt. gegen Natriumamalgam, gegen fünffach Chlorphosphor, Bild. eines Di-(resp. Tri-)chlorids, gegen Salpetersäure, Bild. v. Camphansäure (Blei-Cadmiumsalz). Theoretisches, Hugo Schrötter. 224 — 231.

Borneolkohlensäure u. Campherkohlensäure: Untersuchungen über dieselben. — Borneolnatrium (Eig. Zus.), borneolkohlensaures Natrium (Eig. Zus.), Campherkohlensäure aus Campher, Kohlensäure u. Natrium (Eig. Schmelzp., Kryst. Zus.), Salze (Barium, Natrium), Einwirkung von Acetylchlorid, Phosphorsäureanhydrid, Anhydridbildung (Eig. Schmelzp. Zus.) von Phosphorpentachlorid unter Bild. eines Chlorids (Eig. Schmelzp. Zus. Kryst.), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 233—252.

Borneolkohlensaures Natrium: Aus Borneolnatrium u. Kohlensäure, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 236—237.

Borneolnatrium: Bild. b. d. Einwirkg. v. Natrium auf Borneol, Eig. Zus., J. Kachler u. F. V. Spitzer. 235.

Brechungscoëfficienten des Copaivabalsams (Maracaïbo), des Copaiva terpens des blauen Capaivaöls (Copaivaölhydrat), A. Vogl. 508, 509, 512.

Brenzcatechin: Bild. aus Catechin b. Erhitzen des letzteren mit Schwefelsäure oder Salzsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat u. b. d. trockenen Destillation, C. Etti. 553—555.

Bromäthyl: Bild. b. d. Einwirkung von Zinkstaub oder molecularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther, E. Scherks. 544, 546.

Bromisobuttersäure: Einwirkung v. Salpetersäure, Bild. v. Nitrosylbromür und α-Oxyisobuttersäure, neben einer stickstoffhältigen nicht näher untersuchten Substanz, J. Kachler. 562—563.

α-Brompropionsäureäthyläther: Über die Einwirkung von Metallen auf denselben, Darst. des genannten Äthers, Eig. Zus., Einwirkung v. Zinkstaub b. Erwärmen, Bild. v. Kohlenoxyd, Bromäthyl, Propionsäureäthyläther u. wahrscheinl. etwas Dimethylbernsteinsäure. Theoretisches. Einwirkung v. molecularem Silber. Bild. v. Bromäthyl, Propionsäureäther u. Adipinsäure-(Dimethylbernsteinsäure-)äther. Nicht Auftreten von Kohlenoxyd, E. Scherks, 541—546.

Buttersäure im Menschenfette, bes. der Kinder. Abscheidung u. Trennung v. d. Capronsäure durch Barytsalz, Analyse des letztern, Ludwig Langer. 393—395.

Buttersäure, normale: Bild. aus Hexylen (aus Mannit) b. d. Oxydation m. Chromsäure, Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Julius Domac. 313—319.

— Bild. aus Hexylalkohol (secundärem) b. d. Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Julius Domac. 321—322.

— Bild. b. d. Einwirkung v. Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat. Eig. Zus. Calciumsalz, Verhalten des letzteren zur Charakterisirung der Säure als Normalbuttersäure, W. F. Loebisch u. A. Loos. 790—793.

Buttersäure, siehe Oxyisobuttersäure.

— siehe α-Oxyisobuttersäure.

Butylalkohol, siehe Isobutylalkohol.

Butylen, siehe Nitrobutylen.

Butylendinitrit (?): Aus Isobutylen. Eig. Zus., L. Haitinger. 287.

C.

Caffeïn und Theobromin: Studien über dieselb. I. Abhandl. Oxydation mit Chromsäure. Bildung von Cholestrophan. Eigenschaften. Schmelzp. Einwirkung von Alkalien auf dasselbe, Entstehen von Oxalsäure u. Dimethylharnstoff, Eig. Schmelzp. dess. Oxydation des Theobromin mit Chromsäure, Bild. von Monomethylparabansäure. Eig. Schmelzp. Krystbest. Entstehen von Methylharnstoff u. Oxalsäure bei Einwirkung von Alkalien Rich. Maly u. Fr. Hinteregger 87—97.

— — Studien über dieselben. II. Abhandlung. Methylamin u. Ammoniak als Nebenproducte der Oxydation des Caffeïn, desgleichen Methyloxaminsäure als Bariumsalz isolirt (Eig. Zus.), Zersetzg. mit Natronlauge in Methylamin u. Oxalsäure. Methyloxaminsäure, directes Oxydationsproduct des Cholestrophan, Krystallform dess. Dimethyloxamid

aus Cholestrophan zerfällt mit Basen in Methylamin u. Oxalsäure oder Methyloxaminsäure. Quantitative Bestimmung der bei Oxydation von Caffeïn entstehenden Kohlensäure, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 126—138.

Camphansäure (Oxycamphersäureanhydrid): Darst. Eig. Salze (Blei, Cadmium), Hugo Schrötter. 229—230.

Camphen aus Borneol u. Acetylchlorid, Hugo Schrötter 225.

Campherkohlensäure aus Campher, Kohlensäure u. Natrium (Eig. Zus. Schmelzp.), Salze (Barium, Natrium), Einwirkg. von Acetylchlorid, Phosphorsäureanhydrid unter Bildung von Anhydriden (Eig. Schmelzp. Zus.) von Phosphorpentachlorid unter Bildung eines Chlorids (Eig. Zus. Schmelzp. Krystallform), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 237—252.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 238—239.

Campherkohlensäure, siehe Borneolkohlensäure u. Campherkohlensäure; Untersuchungen über dieselben.

Campherkohlensäureanhydrid aus Campherkohlensäure durch Einwirkung von Acetylchlorid (Eig. Schmelzp. Zus.), Verhalten gegen Salpetersäure, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 241—243.

— Durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Campherkohlensäure (Eig. Zus. Schmelzp.), Bariumsalz. Einwirkg. von Acetylchlorid J. Kachler u. F.V. Spitzer. 243—246.

Campherkohlensäurechlorid: Aus Campherkohlensäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid (Eig. Zus. Schmelzp.), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 246—251.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 250.

Camphersäure: Aus Campherkohlensäure, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 239.

— Aus Campherkohlensäureanhydrid, J. Kachler u. F.V. Spitzer. 243.

Camphoronsäure: Aus Campherkohlensäureanhydrid, J. Kachler u. F.V. Spitzer. 243.

Capronsäure: Im Menschenfette, bes. der Kinder, Abscheidung u. Trennung von der Buttersäure durch Barytsalz, Analyse des letzteren, Ludwig Langer. 393—395.

Carbocinchomeronsäure: Identisch m. Pyridintricarbonsäure, s. diese.

Carbontetrachlorid: Einwg. v. molecularem Silber auf dasselbe, Bild. v. Perchloräthan, Einwirkg. von Wasser, Bild. von Kohlenoxychlorid Heinrich Goldschmidt. 253—255.

Carboxylgruppen: Über directe Einführung ders. in Phenole u. aromatische Säuren. IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppeltkohlensaures Kali, C. Senhofer u. F. Sarlay. 448.

— Über directe Einführung ders. in Phenole u. aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon. C. Brunner. 458.

Catechin: Beiträge zur Kenntniss desselben. Darst. aus Würfelgambircatechu u. Pegucatechu, Identität beider. Eig. Zus. Verhalten beim

Trocknen. Bild. v. Gerbstoff (Catechugerbsäure) unter Verlust v. 1 Mol. H_2O. Bildung weiterer Anhydride beim stärkeren Erhitzen. Bild. v. Azobenzolcatechin aus Diazobenzolchlorid u. Catechin. Verhalten gegen verd. Schwefelsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohre. Bild. v. rothem Anhydrid, neben Phloroglucin u. Brenzcatechin. Ähnliches Verhalten gegen Salzsäure. Einwirkg. v. schmelzendem Kalihydrat, Bild. v. etwas Phloroglucin u. Brenzkatechin resp. Protokatechusäure. Trockene Destillation, Bild. v. Brenzkatechin neben Spuren v: Phloroglucin. Destillation über Zinkstaub, Bild. v. etwas Benzol. Constitution, Theoretisches, C. Etti. 547—557.

Catechinanhydride: Bild. b. Erhitzen d. Catechins. Eig. Zus. Bild. derselben auch b. Erhitzen von Catechin mit Schwefelsäure u. Salzsäure im geschlossenen Rohre, C. Etti. 550—552, 553—555.

Catechugerbstoff, siehe Catechugerbsäure.

Catechugerbsäure: Bild. b. Erhitzen des Catechins auf 160° Eig. Zus. Identität mit der in den Catechusorten vorkommenden natürlichen. C. Etti. 550—551.

Catechuphlobaphen, siehe Catechugerbsäure.

Chinidin u. Chinin: Über dieselben. Oxydation der beiden Alkaloïde in schwefelsaurer Lösung m. Chromsäure, liefert dieselben Substanzen: Kohlensäure. Ameisensäure, eine unkrystallisirbare Säure u. Chininsäure, siehe diese u. Chinin, Zd. H. Skraup. 587.

Chinin u. Chinidin: Über dieselben. Oxydation beider Alkaloïde in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure liefert identische Producte. Kohlensäure, Ameisensäure, eine unkrystallisirbare nicht näher zu charakterisirende Säure u. Chininsäure. Darst. Eig. Zus. Salze etc. der letzteren. Acetylirung nicht möglich. Oxydation mit Kaliumpermanganat, Bild. v. Pyridintricarbonsäure (Tricarbopyridinsäure) neben einer zweiten nicht genauer charakterisirten Säure. Einwirkg. v. Salzsäure auf Chininsäure, Abspaltung v. Chlormethyl. Bild. v. Xanthochinsäure, Salze etc. der letzteren, Verhalten b. höherer Temparatur, Abspaltung v. Kohlensäure, Bild. v. Oxychinolin. Constitution d. Chinasäure u. ihrer Derivate, Theoretisches, Zd. H. Skraup. 587—609.

Chinindiathyljodid: Darst. Eig. Zus., Zd. H. Skraup. 610—611.

— Kryst. Best., V. v. Lang. 611.

Chininkupferacetat: Darst. Eig. Zus., Constitution., Zd. H. Skraup. 611—613.

Chininsäure: Bild. aus Chinin u. Chinidin b. d. Oxydation m. Chromsäure, Darst. Eig. Zus. Salze (Silber, Calcium, Baryum, Kupfer) Salzsäureverbindung (kryst. Best.), Platindoppelsalz. Einführung v. Acetyl unmöglich, Oxydation m. Kaliumpermanganat, Bild v. Pyridintricarbonsäure (Tricarbopyridinsäure)neben einer nicht genauer zu charakterisirenden Säure, Einwirkg. v. Salzsäure, Abspaltung v. Chlormethyl Bild. v. Xanthochinsäure. Constitution, Zd. H. Skraup. 592—603, 599, 607—608.

Chininsäure: Salzsäureverbind. Kryst. Best., V. v. Lang. 597.
Chininsilber: Darst. Eig. Zus. Constitution, Zd. H. Skraup. 613.
Chininsilbernitrat: Darst. Eig. Zus. Constitution, Zd. H. Skraup. 612—613.
Chininverbindungen über einige: Chinindiäthyljodid. Darst. Eig. Zus. (Kryst. Best.) Chininkupferacetat. Darst. Eig. Zus. Chininsilbernitrat. Darst., Eig., Zus. Chininsilber. Darst., Eig. Zus. Constitution, Zd. H. Skraup. 610—613.
Chinolin aus Stuppfett: Identität mit synthetischem u. Cinchonin-Chinolin. Wassergehalt des Platindoppelsalzes, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 17—19.
— Bild. aus Kynurensäure u. Kynurin b. d. Destillation mit Zinkstaub. Identität mit Cinchoninchinolin, Einwirkg. v. Zinn u. Salzsäure, Bild. von Tetrahydrochinolin, Salzsäureverbindung d. letzteren, M. Kretschy. 79—82.
— Synthese desselben aus Nitrobenzol, Anilin u. Glycerin (Eig. Zus.), Vergleichung mit aus Chinchoninsäure gewonnenem (Sdp., spec. Gew.) u. Platindoppelsalze aus beiden (Zus. Löslichkeitsbestimmung, Schmelzp.). Identität der Chinoline verschiedener Provenienz. Oxydation zu Chinolinsäure (Eig. Zus. Schmelzp.), Salze (Kalium, Barium, Silber), Entstehen von Nicotinsäure beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes. Kryst. Best. des Letzteren, Zd. H. Skraup. 141—152.
— Bild. b. Erhitzen v. Metanitrobenzoësäure, Anilin, Glycerin u. Schwefelsäure neben Metachinolinbenzcarbonsäure, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 535.
— hydrirtes, siehe Tetrahydrochinolin.
Chinoline, siehe Dichinoline.
Chinolinbenzcarbonsäuren: (Ortho-Meta-Para) siehe diese.
Chinolinphenol, siehe Kynurin.
Chinolinreihe: Synthetische Versuche in derselben. I. Mittheilung. Chinolin, Synthese desselben aus Nitrobenzol, Anilin u. Glycerin (Eig. Zus.), Vergleichung, mit aus Cinchoninsäure gewonnenem (Sdp., spec. Gew.) u. der Platindoppelsalze beider (Zus., Löslichkeit, Schmelzp.), Identität der Chinoline verschiedener Provenienz. Oxydation zu Chinolinsäure (Eig. Zus., Schmelzp.), Salze (Kalium, Barium, Silber), Entstehen von Nicotinsäure beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes. Kryst. Best. des letzteren; Toluchinolin (ortho u. para) aus Nitro- u. Amido-toluol (ortho- u. para-) nebst Glycerin (Eig. Zus. spec. Gew.), Platindoppelsalze, Pikrinsäure- und Jodmethylverbindungen. Daraus durch Oxydation Chinolinsäure. $\dot{\alpha}$ Naphtochinolin aus α Nitronaphtalin, α Naphtylamin u. Glycerin (Eig. Schmelzp., Siedp., Zus.), Platindoppelsalz. Salze (saures Sulfat, Salzsaures) Methyljod - Pikrinsäureverbindg. Siedepunkts-Regelmässigkeiten, Zd. H. Skraup. 139—170.
Chinolinreihe, synthetische Versuche in derselben: Bild. v. Meta-Chinolinbenzcarbonsäure aus *m*-Nitro u. *m*-Amidobenzoësäure, Glycerin u.

Schwefelsäure. Darst. Eig. Zus. Salze. Bild. v. Para-Chinolinbenzcarbonsäure, wie oben aus den entsprech. Para- u. v. Ortho-Chinolinbenzcarbonsäure, aus den entsprechenden Ortho-Verbindungen. Darst. Eig. Zus. Salze. Bild. v. Chinolin neben geringen Mengen Meta-Chinolinbenzcarbonsäure aus Metanitrobenzoësäure, Anilin, Glycerin u. Schwefelsäure. Constitution der genannten Säuren, Theoretisches, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 518—538.

Chinolinsäure: Aus synthetischem Chinolin (Eig. Zus. Schmelzp.) Salze (Kalium u. zw. neutrales u. saures, Barium, Silber), Entstehen von Nicotinsäure beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes, Zd. H. Skraup. 147 bis 152.

— Kryst. Best. des sauren Kaliumsalzes V. v. Lang. 150—151.

— Aus Orthotoluchinolin, Zd. H. Skraup. 157—158.

— Aus Paratoluchinolin, Zd. H. Skraup. 158—162.

β-Chinophenol: Bild. b. Erhitzen u. β-Oxycinchoninsäure über ihren Schmelzpunkt. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindung. Platindoppelsalz, H. Weidel. 575—577.

Chlorcalcium: Über krystallinische Verbindungen dess. m. Alkoholen (Äthyl-, Isobutyl- u. Gährungsamylalkohol), Darst. Eig. Zus., Joh. Bapt. Heindl. 200—211.

Chlorsilber: Beiträge zur Photochemie dess. Versch. Verhalten je nach Art der Erzeugung u. Vertheilung in einer indifferenten od. oxydablen Substanz. Einfluss fremder Stoffe auf d. Lichtempfindlichkeit dess. Natur des auf Chlorsilber erzeugten Lichtbildes. Solarisationserscheinungen auf Chlorsilber. Analogie des latenten Lichteindruckes auf Chlorsilber mit jenem auf Bromsilber, Reductionsmittel, geeignet den latenten Lichteindruck auf Chlorsilber zu entwickeln. Relative Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers u. Einfluss der Qualität des chem. Entwicklers auf dieselbe. Einfluss des molecularen Zustandes d. Chlorsilbers u. d. Qualität d. Entwicklers auf die Farbe des reducirten Silbers. Bedeutung des Chlorsilbers m. chem. Entwicklung für die Photographie, J. M. Eder u. G. Pizzighelli. 33—49.

Cholestrophan aus Caffeïn: Darstellung durch Oxydation mit Chromsäure, Zus., Eigenschaften, Schmelzp., Einwirkung von Alkalien auf dasselbe, Bildung von Oxalsäure u. Dimethylharnstoff, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 90—94.

— Bild. v. Methyloxaminsäure u. Dimethyloxamid daraus. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 128—135.

— S. Thiocholestrophan.

— Kryst. Best. von J. Rumpf. 283.

Chrysen: Aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 4—5.

Cinchonidin u. Homocinchonidin, über dieselben: Nachweis der Identität beider (nach Entfernung von Spuren verunreinigenden Chinins) durch kryst. Best. der Chlorhydrate u. freien Basen, sowie der Schmelzpunkte der letzteren, Zd. H. Skraup. 345—350.

Cinchoninsäure, hydrirte, siehe Tetrahydrocinchoninsäure.

Cinchotin: Ein Begleiter des käuflichen Cinchonins u. nicht durch Oxydation aus letzterem entstehend, Zd. H. Skraup. 587—588. (Anmerkung.)

Citronensäure u. Äpfelsäure: Über das Vorkommen ders. in *Cheledonium majus*, Ludwig Haitinger. 485—490.

Collidin: Aus Trigensäure b. d. trockenen Destillation neben Ammoniak. Salzsaures Collidin-Goldchlorid, wahrscheinliche Identität mit synthetischem Collidin, J. Herzig. 401—404.

Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd: Durch Natriumacetat. Darst. Eig. Zus. $C_8H_{14}O$ Bisulfitverbindg., Bromadditionsproduct u dessen Bisulfitverbindung dadurch als aldehydartiger, ungesättigter Körper charakterisirt. Oxydation m. Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Bild. v. Essigsäure u. Isobuttersäure, neben geringen Mengen eines nach gelben Rüben riechenden Öles, Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, Bild. v. Essigsäure und einer Säure $C_8H_{14}O_2$, W. Fossek. 616 — 622.

Constitution, chemische, u. ihre Beziehung zur specifischen Zähigkeit der Flüssigkeiten, Richard Přibram u. Al. Handl. 643.

Copaivabalsam (Maracaibo): Über die Bestandtheile desselben u. die käufliche sogenannte Copaiva- u. Metacopaivasäure. Terpen (Di-Terpen) aus dem Copaivabalsam, Darst. Eig. Zus. Oxydation, Bild. v. Essigsäure und geringen Mengen v. Terephtalsäure. Blaues Copaivaöl (Copaivaölhydrat), Bild. b. d. Behandl. v. wasserhältigem Terpen mit Natrium. Darst. Eig. Zus. Zurückverwandlung in das Terpen durch P_2O_5. Copaivaharze, Darst. Eig. Metacopaivasäure (v. Strauss) in Spuren. Identität der käuflichen Copaiva- u. Metacopaivasäure, Eig. Zus. Diacetylproduct. Nicht Identität mit Strauss' Metacopaiva- u. Werner's Gurgunsäure, Richard Brix. 507—517.

— — Best. d. Brechungscoëfficienten, A. Vogl. 508.

Copaivaharze: Darst. Eig., Richard Brix. 514—515.

Copaivaöl, blaues, siehe Copaivaölhydrat.

Copaivaölhydrat (blaues Copaivaöl): Bild. b. d. Destillation des wasserhältigen Copaivaterpens mit Natrium. Darst. Eig. Zus. Ueberführung in das ursprüngl. Terpen durch Kochen mit Phosphorsäureanhydrid, Richard Brix. 511—513.

— Best. d. Brechungscoëfficienten, A. Vogl. 512.

Copaivasäure (käufliche): Identität mit der käufl. sog. Metacopaivasäure. Nichtidentität mit der Strauss'schen Metacopaiva- u. der Werner'schen Gurgunsäure, Constatirung, dass sie überhaupt keine Säure ist Diacetylproduct, Richard Brix. 515—517.

Copaiva- u. Metacopaivasäure: Über die käufl. sog. u. die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo), Richard Brix. 507.

Cuproglycerinxanthogenat: Darst. Eig. Zus., W. F. Loebisch u. A. Looss. 380—381.

Cyan: Einwirkung desselben auf Methylthioharnstoff. Bild. v. Methylthioparabansäure, Rudolf Andreasch. 277—278.

— Einwirkg. desselben auf Dimethylthioharnstoff. Bild. v. Dimethylthioparabansäure, Rudolf Andreasch. 280.

Cyanursäure: Aus Trigensäure b. d. Einwirkung v. Salpetersäure. Cyanursaures Kupfer. Eig. Zus., J. Herzig. 407—408.

D.

Dextrin: Bild. aus Nitroglycogen b. d. Einwirkg. v. Schwefelammonium. Darst. Eig. Zus. Reactionen, spec. Drehungsvermögen. Unterschiede v. anderen Dextrinen. Verhalt. v. wässerigen Dextrinlösungen gegen Alkohol, resp. gegen Alkohol u. Salzlösungen. Einwirkg. v. Salpeter-Schwefelsäure auf käufliches Dextrin. Bild. v. (wahrscheinl. Bechamp's) Dinitrotextrin, Eig. Zus. Reduction durch Schwefelammonium. Bild. eines dextrinartigen Körpers. Bild. v. Dextrin od. dextrinartigen Substanzen aus dem Körper $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$ (s. Glycogen) u. aus Nitroamylum b. d. Einwirkg. v. Schwefelammonium, S. Lustgarten. 628 — 635.

Diacetylproduct: Aus käufl. Copaiva- u. Metacopaivasäure. Darst. Eig. Zus., Richard Brix. 517.

β-Dibromacrylsäure: Darst. aus Tribrompropionsäure, Eig. Zus. Schmelzp. Salze (Blei, Silber). Überführung in Malonsäure. Zersetzung in Kohlensäure und Monbromacetylen beim Erhitzen des Baryumsalzes auf 200° oder bei der trockenen Destillation desselben, in Bibromaethylen u. Kohlensäure beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 104—107.

Dibromaethylen aus tribrompropionsaurem Barium, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 103.

— Aus Bibromacrylsäure, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 107.

Dibrombenzol (para): Einwirkung v. Schwefelsäure auf dasselbe, Bild. v. Tetra- u. Hexabrombenzol (Analyse, Schmelzpunkt), J. Herzig. 195 — 197.

Dibrombenzolsulfosäure (1. 3. 5.): Bild. b. d. Einwirkung v. Schwefelsäure auf Monobrombenzol, Salze (Kalium, Barium), J. Herzig. 192 — 194.

Dibrom-α-Dioxybenzoësäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Brom im Überschusse in ätherischer Lösung auf α-Dioxybenzoësäure. Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Calcium, Blei, Silber, Kupfer, Ammon). Zersetzung beim Kochen der wässerigen Lösung, Bild. eines (isomeren) Dibromresorcins, J. Zehenter. 475—479.

β-Dibrompropionsäure: Zersetzg. mit alkoholischem Kali in Acetylen, Bromkalium u. Kohlensäure, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 114—116.

Dibrompropylalkohol: Darst. aus Allylalkohol, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 98—99.

Dibrom resorcin (isomeres): Bild. b. Kochen v. Dibrom-α-Dioxybenzoësäure mit Wasser. Eig. Zus. Vergleich mit Dibromresorcin aus Eosin, J. Zehenter. 478—479.

α-Dichinolin: Bild. dess. b. d. Einwirkg. v. Natrium auf synthetisches u. Cinchoninsäure-Chinolin (neben pyrrolartigen u. öligen, leicht zersetzlichen Producten). Darst. Eig. Zus. Krystallform (A. Brezina), Salze (schwefels., salzs. Platindoppelsalz, Golddoppelsalz), Einwirkg. v. Jodmethyl, Bild. v. Jodmethyl-α-Dichinolin, Oxydation, Bild. v. geringen Mengen eines krystallin. leicht veränderlichen, süssschmeckenden nicht näher zu charakterisirenden Körpers. Einwirkg. v. Schwefelsäureanhydrid u. Vitriolöl. Bild. einer Disulfosäure, Salze ders., H. Weidel. 491—506.

α-Dichinolin: Kryst. Best., A. Brezina. 494.

β-Dichinolin: Bild. b. d. Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk als Nebenproduct. Eig. Zus. Identität mit dem sog. Dichinolylin, Unterschiede zwischen ihm u. dem α-Dichinolin. Krystallform (v. Lang), H. Weidel. 501—503.

β-Dichinolin: Kryst. Best., V. v. Lang. 502.

α-Dichinolindisulfosäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Vitriolöl u. Schwefelsäureanhydrid auf α-Dichinolin. Salze (Kalium, Natrium, Ammonium), Einwirkg. v. schmelzendem Kali, H. Weidel. 503—505.

Dichinoline, zur Kenntniss derselben: Darst. des α-Dichinolins aus Chinolin u. Natrium, Eig. Zus. Salze, Einwirkg. v. Jodmethyl, Oxydation, Einwirkg. v. Schwefelsäure. Gewinnung v. β-Dichinolin als Nebenproduct b. d. Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk, Identität mit dem sog. Dichinolylin. Unterschiede zwischen α- u. β-Dichinolin, H. Weidel. 491—506.

Dichinolylin: Identisch mit β-Dichinolin, s. dieses, H. Weidel. 501—502.

Diisobutyraldehyd: Bild. b. d. Einwirkg. v. Natriumacetat auf Isobutyraldehyd (neben dem Condensationsproducte $C_8H_{14}O$), Darst. Eig. Zus. Bisulfitverbindung. Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure. Bild. v. Isobuttersäure neben etwas CO_2 u. geringen Mengen eines nicht näher untersuchten flüchtigen sehr angenehm riechenden Öles, W. Fossek. 622—625.

Dimethyläthylcarbinol: Nitroamylen daraus. L. Haitinger. 290.

Dimethylanthracen (?): Bild. bei der Dest. v. Dimethyltetraoxyanthrachinon über Zinkstaub. Darst. Eig., C. Brunner. 466.

Dimethylbernsteinsäure (?): Bild. b. d. Einwirkg. v. Zinkstaub auf α-Brompropionsäureäthyläther, E. Scherks. 545.

Dimethylharnstoff, symmetrischer: Bildung neben Oxalsäure aus Cholestrophan, Eigensch. Schmelzp. Zus., Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 91—94.

— Unter den Oxydationsproducten des Caffeïn, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 135.

Dimethyloxamid: Aus Cholestrophan (Eig. Schmelzp. Zus.), Zersetzg. mit Basen in Methylamin u. Oxalsäure oder Methyloxaminsäure. Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 132—135.

— Aus Thiocholestrophan, Rudolf Andreasch. 282—283.

Dimethylparabansäure, siehe Cholestrophan.

Dimethylsulfoharnstoff: Einwirkg. von Cyan auf denselben, Bild. v. Thiocholestrophan.

— Aus Thiocholestrophan durch Einwirkg. von Alkalien, Rudolf Andreasch. 280—283.

Dimethyltetraoxyanthrachinon: Bild. b. Erhitzen v. Homooxysalicylsäure m. Schwefelsäure, neben geringen Mengen einer zweiten krystallinischen Substanz. Darst. Eig. Zus. Destillation über Zinkstaub, Bild. v. (wahrscheinl.) Dimethylanthracen, C. Brunner. 465—467.

Dimethylthioparabansäure, siehe Thiocholestrophan.

Dinatriumglycerat: Darstellung dess. aus krystallalkoholhältigem Mononatriumglycerat u. Natriumäthylat in Alkohollösung. Eig. Zus. Verhalt. b. Erhitzen, W. F. Löbisch u. A. Looss. 842—844.

Dinitroamidoresorcin (Styphnaminsäure): Darst. Eig. Zus. Überführung in Dinitrodiazoresorcin, R. Benedikt u. A. v. Hübl. 326—327.

Dinitrodextrin: Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpeter-Schwefelsäure auf käufl. Dextrin. Eig. Zus. Reduction durch Schwefelammonium. Bild. eines dextrinartigen Körpers, S. Lustgarten. 633—634.

Dinitrodiazoresorcin: Bild. aus Mononitro- u. Dinitro-Amidoresorcin u. salpetriger Säure. Eig. Zus. Kalisalz. Einwirkg. v. KHO auf letzteres; Bild. v. Tetranitrodiresorcin u. (neuem) Dinitroresorcin, R. Benedikt u. A. v. Hübl. 327—330.

— Kryst. Best, A. Brezina. 328.

Dinitroglycogen, siehe Glycogen.

Dinitrohydrochinonmonoäthyläther: Darst. Eig., Zus. P. Weselsky u. R. Benedikt. 369—370.

Dinitrohydrochinonmonomethyläther: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 369—370.

Dinitropyren: Bild. b. d. Einwirkung v. salpeterigs. Kalium u. Schwefelsäure auf in Äther gelöstes reines Pyren neben Mononitropyren. Trennung v. letzterem durch Alkohol u. Chloroform, Eig. Zus. Identität mit dem schon bekanntnn Dinitropyren, Guido Goldschmiedt. 580—582.

Dinitropyrogallussäuretriathyläther: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 217.

Dinitroresorcin: Darst. Eig. Zus., Salze (Kalium, Ammon, Baryum). Überführung in Trinitro- u. Nitroamido-Resorcin, R. Benedikt u. A. v. Hübl. 323—325.

— (isomeres, neues): Bild. aus Dinitrodiazoresorcin u. wässeriger, bes. aber alkoholischer Kalilauge. Eig. Zus., R. Benedikt u. A. v. Hübl. 329—330.

Dinitro- u. Trinitroresorcin: Über dieselb. Bild. v. Dinitroresorcin aus Dinitrosoresorcin u. salpetriger Säure. Umwandl. des ersteren in Trinitroresorcin durch NHO_3 u. in Nitroamidoresorcin durch NH_3 u. H_2S. Überführung des Trinitroresorcins durch Schwefelammonium in Dinitroamidoresorcin. Bild. v. Dinitrodiazoresorcin aus Mononitro- u. Dinitro-Amidoresorcin durch salpetrige Säure. Einwirkg. v. KHO auf Dinitrodiazoresorcin, Bild. v. Tetranitrodiresorcin u. eines (wahrscheinl. neuen isomeren) Dinitroresorcins. R. Benedikt u. A. v. Hübl. 323 — 330.

α-Dioxybenzoësäure: Über einige Derivate ders. Einwirkg. v. Schwefelsäure. Bild. v. Sulfo-α-Dioxybenzoësäure, Darst. Eig. Zus. Salze. Einwirkg. v. Brom in wässeriger Lösung, vornehmlich Bild. v. Tribromresorcin; in ätherischer Lösung, Bild. v. Dibrom-α-Dioxybenzoësäure (neben wenig Tribromresorcin) Salze. Abspalt. v. CO_2 aus d. freien Säure b. Kochen mitWasser. Bild. v. isomerem Dibromresorcin; weiteres Bild. v. Monobrom-α-Dioxybenzoësäure bei Anwendung v. wenigen Brom (Salze), J. Zehenter. 468—483.

Diphenyl aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 11—12. — Einwirkg. v. Benzylchlorid, Bild. v. Para-Benzyldiphenyl u. Isobenzyldiphenyl, Guido Goldschmiedt. 433—442.

Diphenylenoxyd aus Stuppfett: Pikrinsäureverbindg. Zus. Schmelzpunkt, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 14—16.

Dottergelb, siehe Vitellolutein.

Dotterpigmente: Über dieselb. Zusammenhang derselben mit Blut- u. Gallenfarbstoffen sehr wahrscheinl. nicht existirend. Zusammenstellung der bisherigen Literatur über dieselb. Nachweis, dass die rothen Eier der Seespinne *(Maja Squinado)* das beste Materiale zur Darstellung dieser Pigmente sind. Nachweis der Identität derselben mit dem der Hühnereier, der Retina etc., sowie, dass sie Gemenge sind eines rothen (Vitellorubin) und eines gelben (Vitelloluteïn) Farbstoffes sind; Trennung derselben durch Petroleumäther u. Schwefelkohlenstoff, durch Thierkohle u. Alkohol, resp. CS_2, durch Barytwasser; Eigenschaften, Richard Maly. 351—368.

Dotterroth, siehe Vitellorubin.

E.

Eisen, Antimon u. Arsen: Trennung derselben von Wolfram nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten, Albert Cobenzl. 259—265.

Eiweiss: Daraus erhaltene unkrystallisirbare Säure. Nachtrag zu der am 7. Jänner hierüber gemachten Mittheilung, Ernst Brücke. 122—125. — siehe Hühnereiweiss.

Ellagsäure: Über das Vorkommen ders. in der Fichtenrinde, F. Strohmer. 539—540.

Energie producirende chemische Processe: Studie über dieselben, F. Wald. 171.

Essigsäure aus Nitroamylen, Silbersalz (Zus.), L. Haitinger. 292—293.
— Bild. aus Hexylen (aus Mannit) b. d. Oxydation m. Chromsäure, Kaliumdichromat u. Schwefelsäure., Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Julius Domac. 313—319.
— Bild. aus Hexylalkohol (secundärem) b. d. Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Julius Domac. 321—322.
— Aus Copaivaterpen bei d. Oxydation mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Richard Brix. 511.
— Bild. b. d. Oxydation des Condensationsproductes des Isobutyraldehyds, W. Fossek. 620—622.
— siehe Monobromessigsäure.
— siehe Monochloressigsäure u. Allylsenfölessigsäure.
— **-Borneoläther**, siehe Borneoläther.

F.

Fettkörper, gebromte: Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige derselben

1. Monobromessigsäure u. Salpetersäure. Unveränderlichkeit der ersteren.

2. Äthylendibromid u. Salpetersäure. Bild. von Monobromessigsäure, vielleicht Nitrosylbromür, eventuell Oxalsäure.

3. Bromisobuttersäure u. Salpetersäure. Bild. von Nitrosylbromür und α-Oxyisobuttersäure neben einer stickstoffhältigen nicht näher untersuchten Substanz, J. Kachler. 558—563.

Fluoren: Einwirkung v. Benzylchlorid. Bild. v. Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren), Guido Goldschmiedt. 443—444.

G.

Gährungsamylalkohol, siehe Amylalkohol.

Gallussäure: Über ein neues Derivat ders. u. dessen Anwendung zur Best. der gebundenen Kohlensäure. Bild. v. Tetrahydroellagsäure aus Gallussäure durch Kaliumpermanganat u. Schwefelsäure u. Umwandlung ders. durch schmelzendes Kali in eine isomere Substanz $C_{14}H_{10}O_8$. Zus. Eig. Verh. gegen Alkalien, gegen kohlensaure Alkalien und alkalische Erden, Johann Oser u. Wilhelm Kalmann. 50—56.

Gerbsäure, siehe Catechugerbsäure.

Glycerin: Über die Bildung u. Darstellung v. Trimethylenalkohol aus demselben, August Freund. 636.

Glycerinverbindungen, siehe Mononatriumglycerat u. Dinatriumglycerat.

Glycerinxanthogenate: Über dieselben. Darst. v. Natriumglycerinxanthogenat aus trockenem Mononatriumglycerat und Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Gefässen bei 55—60°. Eig. Zus. Darst. des Natriumäthylxanthogenats nach derselben Methode (Addition v. Natriumäthylat an CS_2). Eig., Zus., Darst. v. alkoholhältigem Natriumglycerin-

xanthogenat, Eig. Zus., Cuproglycerinxanthogenat. Darst. Eig. Zus., W. F. Loebisch u. A. Looss. 372—381.

Glycogen: Über einen aus demselben, bei der Einwirkung v. Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester. (Nitro-, eigentlich Dinitroglycogen). Darst. Eig. Zus. Reactionen, Einwirkung v. Schwefelammonium. Bildg. v. Dextrin. Eig. Zus. Reactionen, spec. Drehungsvermögen, Unterschiede v. anderen Dextrinen. Eigenthüml. Verhalten wässeriger Dextrinlösungen gegen Alkohol, resp. gegen Alkohol u. Salzlösungen. Einwirkung v. Salpeter-Schwefelsäure auf käufliches Dextrin, Bild. v. (wahrscheinlich Bechamp's) Dinitrodextrin. Eig. Zus. Reduction durch Schwefelammonium zu einem dextrinartigen Körper. Einwirkung v. concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temp. auf Nitroglycogen. Bildg. einer Substanz $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$ (?), die durch Schwefelammonium ebenfalls in Dextrin übergeführt wird. Einwirkung v. conc. Salpetersäure in der Hitze, Bild. eines zuckerartigen Körpers. Verhalten v. Nitroamylum gegen Schwefelammonium, ebenfalls Bildg. einer dextrinartigen Substanz. Theoretisches, Nomenclatur, S. Lustgarten. 626—635.

H.

Harnstoff: Einwirkung von Jodmethyl u. Methylalkohol. Bild. v. Ammoniak u. Methylamin, J. Herzig. 405.

— cyanursaurer: Verhalten gegen Barythydrat u. unterbromigsaures Natrium. Vergleich mit cyanursaurem Biuret, J. Herzig. 411—413.

— siehe Mono- u. Dimethylharnstoff.

— siehe Methylthioharnstoff.

— siehe Methyloxalylthioharnstoff.

— siehe Dimethylsulfoharnstoff.

— siehe Allylsulfoharnstoff.

Hexabrombenzol, Bild. dess. b. d. Einwirkung v. Schwefelsäure auf Dibrombenzol (para) u. Tribrombenzol (1 . 3 . 5) Schmelzp. (Analyse), J. Herzig. 196—198.

Hexan, siehe Monochlorhexan.

Hexylalkohol (secundärer): Bild. aus Hexylenchlorhydrin u. nascirendem Wasserstoff. Eig. Zus. Oxydat. mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure. Bild. v. Buttersäure u. Essigsäure, Julius Domac. 321—322.

Hexylen aus Mannit: Über dass. Darst. (durch das Zwischenglied des β-Hexyljodürs). Eig. Zus., Addition v. HCl, Bild. v. einheitl. Monochlorhexan. Beweis der Abwesenheit v. Isomeren. Oxydation des Hexylens m. Chromsäure, Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat u. Salpetersäure, Bild. v. CO_2, Essigsäure und normal. Buttersäure in allen Fällen, im letzteren auch von Bernsteinsäure, stets Abwesenheit v. Propionsäure. Addition von unterchloriger Säure zu Hexylen. Bild. v. Chlorhydrin (Eig., Zus.). Zerlegung dess. durch nascirenden Wasserstoff, Bild. v. secundärem Hexylalkohol, Oxydation des letzteren. Bild.

v. Essig- u. Buttersäure. Constitution des Hexylens aus Mannit, daher als normale erwiesen, Julius Domac. 309—322.

Hexylenchlorhydrin aus Hexylen u. ClHO. Darst. Eig. Zus., Reduction mit nascirend. Wasserstoff, Bild. v. (secundärem) Hexylalkohol, Julius Domac. 319—321.

β-Hexyljodür: Verbesserte Darst. desselben aus Mannit, Julius Domac. 310—311.

Homooxysalicylsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon. Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Calcium, Blei, Kalium, Natrium, Äthyläther), Abspaltung von CO_2 daraus b. Erhitzen, Rückbildung v. Toluhydrochinon. Erhitzen mit Schwefelsäure, Bild. v. Dimethyltetraoxyanthrachinon. Aus letzterem dann durch Zinkstaub. Dimethylanthracen, C. Brunner. 458—467.

Homocinchonidin, identisch mit Cinchonidin (siehe letzteres), Zd. H. Skraup. 345—350.

Hühnereiweiss: Über eine durch Kaliumhypermanganat aus dems. erhaltene stickstoff- u. schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure, E. Brücke. 23.

Hydrochinon-u. Orcinäther: Über dieselben. Einwirkg. des Weselsky'schen Reagens (oder rother rauchender Salpetersäure) auf Hydrochinonmonmethyl- u. Äthyläther. Aus ersterem Bild. von flüchtigem Mononitro- und nicht flüchtigem Dinitrohydrochinonmonomethyläther, aus letzteren Bild. v. Mononitro- und Dinitrohydrochinonmonoäthyläther in beiden Fällen neben geringen Mengen nicht genau charakterisirbarer Producte. Einwirkg. v. Weselsky's Reagens auf Orcinmono- u. Diäthyläther, in beiden Fällen Bild. v. flüchtigem u. nichtflüchtigem Mononitroorcinmonoäthyläther neben etwas rothem Farbstoff, P. Weselsky u. R. Benedikt. 369—371.

Hydrochinon: Verhalten dess. gegen doppelt kohlensaures Kali. Bild. v. Oxysalicylsäure. Darst. Eig. Zus. Salze der letzteren, Überführung in Sulfooxysalicylsäure. Salze, C. Senhofer u. F. Sarlay. 448—457.

— siehe Mononitro-Monoamido- und Dinitrohydrochinonäther.

Hydrocinchonidin, ein Begleiter des käuflichen Cinchonidins, Zd. H. Skraup. 588. Anmerkung.

Hydroxylamin, salzs., aus Nitrobutylen durch Einw. von Salzsäure, L. Haitinger. 288.

— aus Nitroamylen, L. Haitinger. 293.

I.

Idryl aus Stuppfett, Guido Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 7.

Isobenzyldiphenyl: Bild. aus Benzylchlorid und Diphenyl b. Gegenwart. v. Zinkstaub. Eig. Zus. Oxydation. Constit.. Guido Goldschmiedt. 440—443.

— Kryst. Best. V. v. Lang. 441.

Isobuttersäure: Bild. b. d. Oxydation des Condensationsproductes des Isobutyraldehyds mit Kaliumdichromat u. Schwefelsäure, sowie b. d. Oxydation des Diisobutyraldehyds, W. Fossek. 620—621, 624—625.
— siehe α-Oxyisobuttersäure.
Isobutylalkohol: Verbind. dess. m. Chlorcalcium, Darst., Eig., Zus., J. B. Heindl. 208—209.
Isobutylen, siehe Nitrobutylen.
Isobutyraldehyd: Über Condensationsproducte dess. Darstellung des Isobutyraldehyds. Einwirkg. v. Natriumacetat im geschlossenen Rohre bei 150°. Bild. eines Condensationsproductes $C_8H_{14}O$ von Aldehydnatur, das ammoniakal. Silberlösung spiegelnd reducirt mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindg. gibt, ein Mol. Brom addirt, daher zu den ungesättigten gehört. Das Bromproduct gibt auch noch eine krystallisirte Bisulfitverbindg. Bei d. Oxydation m. Kaliumdichromat u. Schwefelsäure liefert der Körper $C_8H_{14}O$ Essigsäure u. Isobuttersäure neben geringen Mengen secundärer Producte, b. d. Oxydation durch den Sauerstoff der Luft Essigsäure und eine Säure $C_8H_{14}O_2$. Neben diesen Condensationsprod. bildet sich noch ein polymeres des Isobutyraldehyd nach Analyse u. Dampfdichte $C_8H_{16}O_2$, also Diisobutyraldehyd, der bei der Oxydation vornehmlich Isobuttersäure liefert, W. Fossek. 614—625.
Isonicotinsäure: Bild. aus zweifach saurem berberonsaurem Kalium beim Erhitzen auf 275°. Eig. Zus., Hugo Fürth. 428—429.

J.

Jodamylchinolin: Aus Kynurensäurechinolin, Darst. Eig. Zus. Bild. von Cyanin, M. Kretschy. 82.
Jodmethyldichinolin (α): Bild. b. d. Einwirkung v. Jodmethyl auf α-Dichinolin. Eig. Zus., H. Weidel. 499—500.
Jodresorcindisulfosaures Kalium: Darst. Eig. Zus., Heinrich Fischer. 339—340.
Jodresorcinmonosulfosaures Kalium: Darst. Eig. Zus., Heinrich Fischer. 340.

K.

Körper, organische, flüssige: Über den Zusammenhang der optischen u. thermischen Eigenschaften derselben, Julius Wilhelm Brühl. 716.
Kohlenoxychlorid: Aus Carbontetrachlorid b. d. Einwirkg. von Wasser, Heinrich Goldschmidt. 255.
Kohlenoxyd: Bild. b. d. Einwirkung von Zinkstaub auf α-Brompropionsäureäthyläther, E. Scherks. 543—544.
Kohlenoxydgas: Einwirkung dess. auf Mononatriumglycerat, W. F. Loebisch u. A. Looss. 782.
Kohlensäure: Best. der gebundenen mit Hilfe der isomeren Tetrahydrophellagsäure als Indicator, Johann Oser u. Wilhelm Kalmann. 52—56.

Kohlensäure: Quantitative Bestimmung der bei Oxydation von Caffeïn entstehenden Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 136—138.
— aus Nitrobutylen, L. Haitinger. 288.
— Bild. b. d. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycera W. F. Loebisch u. A. Looss. 787.

Kohlenstoffchloride: Über die Einwirkung von molecularem Silber auf dieselben. Perchloräthan aus Carbontetrachlorid (Eig. Zus., spec. Gew.) bei Einwirkg. von Silber, Kohlenoxychlorid bei Einwirkg. von Wasser. Perchloräthylen aus Perchloräthan (Dampfd. Zus.), Einwirkg. von erhitztem Silber auf dasselbe. Theoretisches über Ungleichartigkeit der Kohlenstoffaffinitäten, Heinrich Goldschmidt. 253—258.

Kohlenstoffvalenzen: Theoretisches darüber, Heinrich Goldschmidt. 257—258.

Kohlenwasserstoffe, aromatische, über einige neue: Darst. mittelst der Zinke'schen Reaction: 1. Benzylchlorid auf Diphenyl bei Gegenwart v. Zinkstaub, Bild. v. Para-Benzyldiphenyl u. Isobenzyldiphenyl; 2. Benzylchlorid u. Fluoren, Bild. v. Benzyldiphenylmethan (Benzylfluoren); 3. Benzylchlorid auf Phenanthren, Bild. v. Benzylphenanthren; 4. Benzylchlorid auf Stilben, Bild. v. Anthracen neben öligen Producten, Guido Goldschmiedt. 432—447.

Krystallform von: Campherkohlensäure 238—239, Campherkohlensäurechlorid 250 (v. Zepharovich), Chinindiäthyljodid 611, Chininsäure, salzsaure 597, chinolinsaures Kalium, saures 150—151 (V. v. Lang), Colestrophan 283 (J. Rumpf), α-Dichinolin 494 (A. Brezina), β-Dichinolin 533 (V. v. Lang), Dinitrodiazoresorcin 328 (A. Brezina), Isobenzyldiphenyl 441 (V. v. Lang), Isonicotinsäure, salzsaure, Platindoppelsalz 423 (A. Brezina), Kynurensäure 60, Kynurin 69 (V. v. Lang), methyloxaminsaures Baryum 130—131, Monomethylparabansäure 96 (J. Rumpf), Natriumglycerat, alkoholhältiges 785 (Blaas), Nicotinsäure, salzsaure, Platindoppelsalz 421 (A. Brezina), Orthochinolinbenzcarbonsäure 533 (V. v. Lang), resorcindisulfosaures Baryum 332, resorcindisulfosaures Kalium 333—334, resorcindisulfosaures Kupfer 336, resorcindisulfosaures Natrium 334—335, resorcinmonosulfosaures Kalium 338—339 (L. Ditscheiner), Tetrahydrocinchoninsäure salzsaure 30 (A. Brezina), Thiocholestrophan 281—282 (J. Rumpf). Tribromacrylsäure 110—112, Tribrompropionsäure 100—101 (Friedrich Becke).

Kynurensäure: Untersuchungen über dieselbe. Darst. Eig. Zus. Salze (Baryum, Calcium, Kupfer, Silber, Ammon, Kalium), Verhalten gegen Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid (Bild. v. geringen Mengen eines krystallisirten indigoblauen Farbstoffes), Phosphorpenta- u. Oxychlorid u. schmelzendes Kali, Überführung in Kynurin (siehe dieses), Dest. mit Zinkstaub. Bild. v. Chinolin, Identitität dieses mit Cinchoninchinolin, Theoretisches, M. Kretschy. 57—85.
— Kryst. Best., V. v. Lang. 60.

Kynurin: Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindg., Platindoppelsalz, Charakterisirung als Chinolinphenol, Verhalten gegen Basen, gegen Acetylchlorid, Phosphorpenta- u. Oxychlorid (Bildg. v. Monochlorchinolin, Platindoppelsalz des letzteren), Dest. über Zinkstaub, Bild. v. Chinolin, Identität d. letzteren m. Cinchoninchinolin, durch die Cyaninreaction bewiesen, Jodamylchinolin, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. nascirendem Wasserstoff (aus Natriumamalgam) auf Kynurin. Bild. eines wasserstoffreicheren Condensationsproductes. M. Kretschy. 68—84.
— Kryst. Best., V. v. Lang, 69.

L.

Lepidine, siehe Toluchinoline.
Lichtbrechungsvermögen u. Verbrennungswärme der Körper, Einfluss der Oxydation.
— — Einfluss der Substitution des Wasserstoffs durch Halogene.
— — Beziehungen zwischen denselben bei Körpern homologer Reihen.
— — bei isomeren Körpern von gleichem Sättigungsgrade.
— — polymerer Körper.
— — isomerer Körper von ungleichem Sättigungsgrade, Julius Wilhelm Brühl. 719—760.

M.

Malonsäure: Aus Bibromacrylsäure. Schmelzp. Zus. Silbersalz, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 105—106.
Mannit: Über Hexylen aus demselben, Julius Domac. 309.
Menschenfett: Über die chemische Zusammensetzung desselben in verschiedenen Lebensaltern. Zusammenstellung der bisherigen Literaturangaben. Geringer Einfluss der Ernährungsweise auf die Beschaffenheit des Fettes, dagegen grosse Differenzen der quantitativen chem. Zusammensetzung der Fette bei verschiedenen Lebensaltern. In jedem Falle Abwesenheit von Cetylalkohol. Überwiegen der Glyceride der Ölsäure in jedem Falle, relativ aber viel mehr beim Erwachsenen als beim Kinde, dagegen relatives Überwiegen der Palmitinsäure beim Kinde, daher der höhere Schmelzpunkt des Fettes Neugeborener. Stearin überhaupt am wenigsten vorhanden. Glyceride flüchtiger Fettsäuren beim Kinde mehr als beim Erwachsenen vorhanden, sicher nachzuweisen durch die Baryumsalze: Buttersäure u. Capronsäure. Ludwig Langer. 382—397.
Mesitylen, siehe Tribrommesitylen.
Meta-Chinolinbenzcarbonsäure: Darst. aus *m*-Nitro- u. *m*-Amidobenzoësäure. Glycerin und Schwefelsäure. Eig., Zus., Salze (Silber, Kupfer, Calcium), Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz. Constitution, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 519—526, 537.
— Bild. aus *m*-Nitrobenzoësäure, Anilin, Glycerin u. Schwefelsäure neben viel Chinolin, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 535.

Metacopaiva- u. Copaivasäure: Über die käufl. sog. u. die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo), Richard Brix. 507.

Metacopaivasäure (von Strauss) im Copaivabalsam (?), Richard Brix. 514—515.

— (käufliche): Nichtidentität mit der von Strauss u. mit der Gurgunsäure v. Werner, Identität m. d. käuflichen Copaivasäure. Eig. Zus. Constatirung des nichtsauren Charakters. Diacetylproduct., Richard Brix. 515—517.

Methylalkohol: Bild. b. d. Einwirkg. v. Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat, W. F. Löbisch u. A. Looss. 790.

Methylamin aus Caffeïn: Nebenproduct der Oxydation desselben, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 126—127, 135.

— aus Methyloxaminsäure, Richard Maly und Franz Hinteregger. 129 u. 131—132.

— aus Dimethyloxamid, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 134.

— aus Trigensäure bei der Einwirkung von Jodmethyl u. Methylalkohol, J. Herzig. 404—405.

— aus Harnstoff u. Biuret bei d. Einwirkg. v. Jodmethyl u. Methylalkohol. J. Herzig. 405.

Methylharnstoff aus Theobromin, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger 96—97.

Methylnaphtalin aus Stuppfett: Picrinsäureverbind. Schmelzpunkt ders. G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 19—20.

Methyloxalylthioharnstoff, siehe Methylthioparabansäure.

Methyloxaminsäure: Bariumsalz derselben aus Oxydationsprod. des Caffeïn gewonnen. Eig. Zus. Zersetzg. mit Natronlauge in Methylamin u. Oxalsäure, durch Oxydat. mit Chromsäure in Methylamin u. Kohlensäure — directes Oxydationsprod. des Cholestrophans, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 128—132.

— Kryst. Best. von J. Rumpf. 130—131.

— aus Dimethyloxamid, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 134.

Methylparabansäure, siehe Mono- u. Di-Methylparabansäure.

— aus Methylthioparabans. (Eig., Zus., Schmelzp.) identisch mit Methylparapansäure aus Theobromin, Rudolf Andreasch. 279—280.

Methylthioharnstoff: Einwirkg. von Cyan auf denselben, Bildg. von Methylthioparabansäure, Rudolph Andreasch. 276—278.

Methylthioparabansäure: Aus Methylthioharnstoff durch Einwirkg. von Cyan auf denselben (Eig., Schmelzp. Zus.), Einwkg. von Silbernitrat auf dieselbe, Bildg. von Methylparabansäure (Zus. Eig. Schmelzp.), Rudolph Andreasch. 277—280.

Monoamidohydrochinonäthyläther: Hydrochlorat dess. Bild. durch Reduction der betr. Nitroverbindg. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 370.

Monobromacetylen: Aus Bibromacrylsäure, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 107.

Monobromacrylsäure: Überführung in Tribrompropionsäure, Julius Mauthner u. Wilhelm Suida. 99.

Monobrombenzol: Einwirkg. v. Schwefelsäure auf dasselbe. Bild. v. 1, 3, 5 Dibrombenzolsulfosäure, Salze (Kalium, Barium) u. v. zwei wahrscheinl. isomeren Monobrombenzoldisulfosäuren (Kaliumsalze), J. Herzig. 192—195.

Monobrombenzoldisulfosäuren (isomere): Bild. b. d. Einwirkung v. Schwefelsäure auf Monobrombenzol (Kaliumsalze), J. Herzig. 194—195.

Monobrom- α- Dioxybenzoësäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. Brom (1 Mol.: 1 Mol.) in ätherischer Lösung auf α-Dioxybenzoësäure, Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Baryum, Kupfer, Blei Silber). Zersetz. b. Kochen mit Wasser, J. Zehenter. 480—483.

Monobromessigsäure: Einwirkg. d. Salpetersäure auf dieselbe. Unveränderlichkeit der ersteren, J. Kachler. 559.

— Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Äthylendibromid, J. Kachler. 559—562.

Monochlorchinolin: Bild. aus Kynurin mittelst Phosphorpenta- u. Oxychlorid, Platindoppelsalz, M. Kretschy. 77—79.

Monochloressigsäure: Einwirkung auf Allylsulfoharnstoff, Bild. v. Allylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 777—780.

Monochlorhexan: Darst. aus Mannit-Hexylen u. HCl. Eig. Zus., Julius Domac. 312—313.

Mono-Di- u. Tribrombenzol: Über die Einwirkg. d. Schwefelsäure auf dieselb., J. Herzig. 192—199.

Mono- u. Dinitropiren u. Amidopyren: Über dieselb. Darst. von Mono- u. Dinitropyren b. d. Einwirkung. v. salpetrigsaurem Kalium u. Schwefelsäure auf Pyren. Trennung beider durch Alkohol u. Chloroform, Eig. Zus. Identität mit den schon früher bekannten, Mono- u. Dinitroproduct. Überführung von Mononitropyren in Amidopyren mittelst Zinn- u. Salzsäure. Eig. Zus. Salzsäureverbindung (Amidopyrenchlorhydrat), Schwefelsäureverbindung. Nichtdarstellbarkeit eines Zinndoppelsalzes der ersteren, Guido Goldschmiedt. 580—586.

Monomethylparabansäure: Aus Theobromin, Zus. Eig. Schmelzp., Richard Maly u. Franz Hinteregger. 94—96.

— Kryst. Best. v. J. Rumpf. 96.

— siehe Methylparabansäure.

Mononatriumglycerat: Einwirkg. von Kohlenoxydgas auf dasselbe. Darstellung des Mononatriumglycerats, Verb. m. Äthylalkohol, Eig. Zus. (Krystallform). Einwirkg. v. CO in der Hitze, Bild. v. Propylenglycol als Hauptproduct, von Kohlensäure, Ameisensäure, Normal-Buttersäure, Methylalkohol, ferner gewissen Mengen nicht näher charakterisirter Körper als Nebenproducte, W. F. Löbisch u. A. Looss. 782—795.

— Verbind. dess. mit Äthylalkohol. Kryst. Best., Blaas. 785.

— Einwirkg. v. Natriumäthylat in alkohol. Lösung. Bild. v. Dinatriumglycerat, W. F. Löbisch u. A. Looss. 842—844.

Mononitrodiazoresorcin: Darst. aus Nitroamidoresorcin in Schwefelsäure gelöst u. berechneter Menge Kaliumnitrit, Eig., R. Benedikt u. A. v. Hübl. 328—329.

Mononitrohydrochinonmonoäthyläther: Darst. Eig. Zus. Überführung in das Monoamidoproduct. P. Weselsky u. R. Benedikt. 369—370.

Mononitrohydrochinonmonomethyläther: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky, u. R. Benedikt. 369—370.

Mononitroorcinmonoäthyläther, flüchtiger: Darst. Eig. Zus. P. Weselsky u. R. Benedikt. 370—371.

— nicht flüchtiger: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt 370—371.

Mononitropyren: Bild. b. Einwirkung v. salpetrigsauremKalium u. Schwefelsäure auf Pyren in Äther gelöst, neben Dinitropyren, Trennung v. letzterem durch Alkohol u. Chloroform, Eig. Zus. Identität mit dem schon bekannten Mononitropyren. Einwirkg. v. Zinn- u. Salzsäure. Bild. v. Amidopyren, Guido Goldschmiedt. 580—582.

Mononitropyrogallussäurediäthyläther: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 217.

Mononitropyrogallussäuremonoäthyläther: Darst. Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 214—215.

N.

Naphtalin aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 11.

α-Naphtochinolin: Aus α-Nitronaphtalin, α-Naphtylamin u. Glycerin (Eig Schmelzp., Siedp., Zus.), Platindoppelsalz, Salze (saures Sulfat, salzaures) Methyljod-, Pikrinsäureverbindung, Zd. H. Skraup. 162—168.

Natrium, kohlensaures: Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches desselben auf die Zusammensetzung des Blutes, D. Dubelir. 295—308.

Natriumäthylat: Einwirkg. desselb. in alkohol. Lösung auf Mononatriumglycerat, Bild. v. Dinatriumglycerat, W. F. Löbisch u. A. Looss. 842—844.

Natriumäthylxanthogenat: Darst. Eig. Zus. W. F. Löbisch u. A. Looss. 377—378.

Natriumglycerat, siehe Mononatriumglycerat u. Dinatriumglycerat.

Natriumglycerinxanthogenat: Darst., Eig., Zus. Darst. eines alkoholhältigen Salzes, Eig. Zus. Überführung des ersteren in Cuproxanthogenat, W. F. Löbisch u. A. Looss. 372—378, 380—381.

Natriumsulfochromit: (Darst., Eig., Zus.). Verhalten gegen Reagentien, Max Gröger. 266—275.

Natriumverbindung des Borneols: (Eig., Zus.), J. Kachler u. F. V. Spitzer. 235—236.

Nicotinsäure aus saurem chinolinsaurem Kalium, Zd. H. Skraup. 149—150.

Nicotinsäure aus Berberonsäure bei 215°, Eig. Platindoppelsalz, Hugo Fürth. 420—421.

Nicotinsäure aus einfachsaurem Kaliumsalz d. Berberonsäure b. d. trockenen Destillation neben unzersetzter Berberonsäure, Pyridin u. Kohlensäure, Hugo Fürth. 423—425.

Nitroaethan aus Nitroamylen, L. Haitinger. 292.

Nitroamidoresorcin: Bild. Eig. Zus. Salze (Ammon u. Schwefelsäure), Umwandlung in Dinitrodiazoresorcin, R. Benedikt u. A. v. Hübl 324—326, 327.

Nitroamylen: Aus Dimethylaethylcarbinol (Eig. Zus.). Verhalt. gegen Reagentien. Einwirkg. von Wasser, Bild. von Nitroaethan u. einem Keton. Einw. von Salzsäure. Bild. von Ammoniak, Hydroxylamin u. Essigsäure, Constitution, L. Haitinger. 290—294.

Nitroamylum: Darst., Einwirkg. v. Schwefelammonium. Bild. einer dextrinartigen Substanz, S. Lustgarten. 635.

Nitrobenzoësäure, siehe Paranitrobenzoësäure.

Nitrobutylen: Aus Isobutylen, ident. mit jenem aus Trimethylcarbinol. Einw. von Salzsäure. Bild. von: Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α-Oxyisobuttersäure, L. Haitinger. 286—289.

Nitrolycogen, siehe Glycogen.

Nitroolefine: Über dieselben. Nitrobutylen aus Isobutylen ident. mit jenem aus Trimethylcarbinol. Butylendinitrit (?) (Eig. Zus.), Zers. durch Salzsäure Einw. v. Salpetersäure auf Aethylen. Nitroamylen aus Dimethylaethylcarbinol (Eig., Zus.), Verhalt. gegen Reagent. Einw. von Wasser, Bild. von Nitroaethan, und einem Keton, Einw. von Salzs. Bild. von Ammoniak, Hydroxylamin und Essigsäure, Constitution, L. Haitinger. 286—294.

Nitropyren, siehe Mono- u. Dinitropyren.

Nitrosylbromür: Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Äthylendibromid u. Bromisobuttersäure, J. Kachler. 560—561, 562—563.

Nitrotoluol, siehe Paranitrotoluol.

O.

Ölsäureglycerid: Im Menschenfett, daraus Ölsäure, Ludwig Langer. 389—390.

Optische u. thermische Eigenschaften flüssiger, organischer Körper, über den Zusammenhang derselben: I. Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen u. der Verbrennungswärme der Körper. 1. Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen u. die Verbrennungswärme derselben; 2. Einfluss der Substitution des Wasserstoffs durch Halogene; 3. Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen u. Verbrennungswärme bei Körpern homologer Reihen; 4. optisches u. thermisches Verhalten isomerer Körper von gleichem Sättigungsgrade; 5. dasselbe polymerer Körper; 6. dasselbe isomerer Körper von ungleichem Sättigungsgrade. II. Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen: Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome; Julius Wilhelm Brühl. 716—774.

Orcin, siehe Hydrochinon- u. Orcinäther u. Mononitroorcinäther.
Orcinäther, siehe Hydrochinon- u. Orcinäther.
Ortho-Chinolinbenzcarbonsäure: Darst. aus *O*-Nitro- u. *O*-Amidobenzoësäure, Glycerin u. Schwefelsäure, Eig. Zus., Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz, Salze (Silber, Kupfer, Calcium), Constitution, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 530—534, 536—537.
— salzsaure: Kryst. Best., V. v. Lang. 533.
Orthotoluchinolin, siehe Toluchinolin.
Oxalsäure: Bildung aus Cholestrophan neben Dimethylharnstoff, Richard Maly u. Franz Hinteregger. 91—94.
— aus Monomethylparabansäure neben Methylharnstoff, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 96—97.
— aus Methyloxaminsäure, Rich. Maly u. Franz Hinteregger. 129.
— aus Dimethyloxamid, Rich. Maly u. Fr. Hinteregger. 134.
— Aus Thiocholestrophan neben Dimethylthioharnstoff durch Einw. von Alkalien, Rudolf Andreasch. 282.
— Bild. b. d. Einwirkung von Salpetersäure auf Äthylendibromid, J. Kachler. 561.
Oxamid, siehe Dimethyloxamid.
Oxaminsäure, siehe Methyloxaminsäure.
Oxybuttersäure, siehe α Oxyisobuttersäure.
Oxycamphersäureanhydrid, siehe Camphansäure.
Oxychinolin: Bild. b. d. Zersetzung der Xanthochinsäure in höherer Temperatur unter Abspaltung v. Kohlensäure, Zd. H. Skraup. 607.
β **Oxychinolincarbonsäure:** Bild. aus β-Sulfocinchoninsäure b. Schmelzen mit Ätzkali. Darst., Eig., Zus., Salze (Baryum), Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz. Erhitzen über den Schmelzpunkt, Abspaltung v. CO_2 Bild. v. β-Chinophenol, H. Weidel. 571—576.
α**-Oxyisobuttersäure:** Aus Nitrobutylen (Eig. Schmelzp.), Bariumsalz (Zus.), L. Haitinger. 288.
— Bild. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Bromisobuttersäure, J. Kachler. 562.
Oxisocampher: Darst., Eig., Zus. Acetylderivat dess., Hugo Schrötter. 227—230.
Oxysalicylsäure: Bild. b. d. Einwirkg. v. doppelt kohlensaurem Kali auf Hydrochinon. Darst., Eig., Zus. Salze (Kupfer, Blei, Natrium, Calcium, Kalium), Einwirk. v. concentr. Schwefelsäure. Bild. v. Sulfooxysalicylsäure, Salze, C. Senhofer und F. Sarlay. 448—457.

P.

Palmitinsäureglycerid im Menschenfett: Palmitinsäure daraus, Verhältniss dieser zur Stearinsäure, Ludwig Langer, 389—392.
Parabansäuren, methylirte: Methyltioparabansäure u. Thiocholestrophan, Synthese derselben. — Einwirkung von Cyan auf Thioharnstoff, Bild. v. Methylthioparabansäure (Eig. Schmelz. Zus.), daraus durch Einwirk.

v. Silbernitrat, Methylparabansäure (Zus. Eig. Schmelzp.), Identität mit jener aus Theobromin. Einwirk. v. Cyan auf Dimethylsulfoharnstoff, Bild. v. Thiocholestrophan (Eig. Zus. Schmelzp.), Spaltg. in Oxals. u. Dimethylharnstoff durch Alkalien, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. Dimethyloxamid durch kohlens. Baryt u. Wasser, Einwirk. v. Silbernitrat, Bild. v. Cholestrophan (Eig. Zus. Schmelzp. Krystallform), Reactionen der Parabansäuren, Rudolf Andreasch. 276—285.

Parabansäuren, siehe Mono- u. Dimethylparabansäure.

— siehe Methylthioparabansäure.

— siehe Methylparabansäure.

— siehe Dimethylthioparabansäure.

— Reactionen derselben, Rudolf Andreasch. 284—285.

Parabenzoylbenzoësäure: Bild. b. d. Oxydat. v. Paraphenylbenzophenon m. Chromsäuregemisch. Eig. Zus. Const. Barytsalz, Guido Goldschmiedt. 438—440.

Parabenzyldiphenyl: Bild. aus Benzylchlorid u. Diphenyl b. Gegenwart v. Zinkstaub. Eig. Zus. Const. Oxydation, Bild. v. Paraphenylbenzophenon Guido Goldschmiedt. 433—438, 439.

Parachinolinbenzcarbonsäure: Darst. aus *p*-Nitro- u. *p*-Amidobenzoësäure, Glycerin u. Schwefelsäure. Eig. Zus. Salze (Silber, Kupfer, Calcium), Salzsäureverbindung, Platindoppelsalz, Constitution, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 526—530, 536—537.

Paradibrombenzol, siehe Dibrombenzol.

Paranitrobenzoësäure: Darst. aus Paranitrotoluol, A. Schlosser und Zd. H. Skraup. 519.

Paranitrotoluol: Oxydation dess. zu Paranitrobenzoësäure, A. Schlosser u. Zd. H. Skraup. 519.

Paraphenylbenzophenon: Bild. aus Parabenzyldiphenyl b. d. Oxydation m. Chromsäure, Eig. Zus., Oxydation, Bild. v. Parabenzoylbenzoësäure, Guido Goldschmiedt. 437—440.

Paratoluchinolin, siehe Toluchinolin.

Perchloräthan: Aus Carbontetrachlorid (Eig. Zus. spec. Gew.), Heinrich Goldschmidt. 254—255.

— Einwirk. von molecularem Silber auf dasselbe, Bild. v. Perchloräthylen (Dampfd. Zus.), Heinrich Goldschmidt. 255—256.

Perchloräthylen aus Perchloräther (Dampfd. Zus.). Einwirk. von erhitztem Silber auf dasselbe, Heinrich Goldschmidt. 256—257.

Phenanthren aus Stuppfett, G. Goldschmiedt u. M. v. Schmidt. 8—9.

Phenanthren: Einwirk. v. Benzylchlorid, Bild. v. Benzylphenanthren. Guido Goldschmiedt. 444—445.

Phenanthrenchinon: Bild. b. d. Oxydation v. Benzylphenanthren, Guido Goldschmiedt. 445—446.

Phenol, siehe Tribromphenol.

Phenole und aromatische Säuren: Über directe Einführung von Carboxylgruppen in dieselben, IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali, C. Senhofer u. F. Sarlay. 448.

— Über directe Einführung von Carboxylgruppen in dieselben, V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon, C. Brunner. 458.

Phenylbenzophenon, siehe Paraphenylbenzophenon.

Phenylcyanamid: Einwirk. auf Thioglycolsäure, Bild. v. Phenylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 775—777.

Phenylsulfhydantoïn: Bild. b. d. Einwirk. v. Phenylcyanamid auf Thioglycolsäure, Darst. Eig. Zus., Constitution, Identität mit dem schon bekannten Phenylsulfhydantoïn, Rudolf Andreasch. 775—777.

Phlobaphen (Catechu), siehe Catechugerbsäure.

Phloroglucin: Bild. aus Catechin beim Erhitzen mit Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat u. spurenweise b. d. trockenen Destillation, C. Etti. 553—555.

Photochemie des Chlorsilbers: Beiträge zur —: von J. M. Eder u. G. Pizzighelli. 33.

Picrotin: Gemengtheil des sog. alten Picrotoxins, Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure, gegen Kalilauge, Formel, L. Barth u. M. Kretschy, 797—798, 801—803, 804—809.

— physiologische Wirkung, E. v. Fleischl, 799—800.

Picrotoxin: Gemengtheil des sog. alten Picrotoxins, Verhalten gegen Salpeter-Schwefelsäure, gegen Kalilauge, L. Barth u. M. Kretschy. 801, 803—809.

Picrotoxinfrage, zu ders.: Nachweis, dass das alte Picrotoxin ein wechselndes Gemenge v. neuem (giftigem) Picrotoxin u. (ungiftigem) Picrotin ist, Formel des letzteren, Nomenclatur. L. Barth u. M. Kretschy. 796—809.

Processe, chemische: Energie producirende Studie über dieselben. Aufstellung d. Satzes, dass es zur Beendigung eines chem. Energie producirenden Vorganges nöthig sei, dass ein Theil dieser Energie den in Bild. begriffenen Moleculen entzogen werde u. zw. entweder *a)* durch Abkühlungsmolecüle, *b)* durch Umsetzung der producirten chem. Energie in chem. Arbeit, bewirkt durch Erzeugung consumirender Nebenprocesse oder *c)* durch Umsetzung der chem. Energie in einen galvanischen Strom. Beispiele, F. Wald. 171—191.

Proprionsäureäthyläther: Bild. b. d. Einwirkung v. Zinkstaub u. molecularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther, Eig. Zus., E. Scherks. 544—546.

Proprionsäuren: Über gebromte u. Acrylsäuren, Tribrompropionsäure aus Monobromacrylsäure (Eig. Schmelzp. Zus. Krystallform), Bariumsalz, Zersetz. dess. in Bibromäthylen, Brombarium u. Kohlensäure, Bibromacrylsäure aus Tribrompropionsäure (Eig. Zus. Schmelzp.); Salze (Blei, Silber), Überführung in Malonsäure, Zers. in Monobromacetylen u. Kohlen-

säure und in Bibromäthylen u. Kohlensäure, Tetrabrompropionsäure aus Bibromacrylsäure (Eig. Zus. Schmelzp.); Zersetz. des Bariumsalzes in Brombarium, Kohlensäure u. Tribromäthylen (Siedp. Zus.); Tribromacrylsäure aus Tetrabrompropionsäure (Eig. Zus.), Salze (Barium, Calcium) Zersetzg. in Tribromäthylen u. Kohlensäure, Krystallform, β-Bibrompropionsäure, Acetylen daraus. Theoretisches. Tabellarische Zusammenstellung der genannten Säuren, ihrer Zersetzungsproducte u. Schmelzp., Julius Mauthner und Wilhelm Suida. 98—121.

Propylalkohol, siehe Dibrompropylalkohol.

Propylenglycol: Bild. b. d. Einwirkung v. Kohlenoxyd in der Hitze auf Mononatriumglycerat, Eig. Zus. Indentificirung mit dem schon bekannten Propylenglycol, W. F. Loebisch u. A. Looss. 786—789.

Protokatechusäure: Bild. b. Überschmelzen des Catechins mit Kalihydrat, C. Etti. 555.

Pseudometeorit: Analyse eines sogenannten, nebst Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen, Albert Cobenzl 259—265.

Pyren aus Stuppfett, Schmelzpunkt dess., Guido Goldschmiedt und M. v. Schmidt. 7.

— siehe Mono-, Dinitro- und Amidopyren.

Pyridin aus einfach saurem berberonsaurem Kalium bei der trockenen Destillation, Hugo Fürth. 423—425.

Pyridindicarbonsäure, neue, aus Berberonsäure u. Eisessig im geschlossenen Rohre, Eig. Zus. Kalisalz, saures, Vergleich mit anderen Pyridindicarbonsäuren, Hugo Fürth. 425—428, 430—431.

Pyridinmonocarbonsäure, siehe Nicotinsäure u. Isonicotinsäure.

Pyridintricarbonsäure: Bild. aus β-Oxycinchoninsäure b. Oxydation mit übermangansaurem Kali, H. Weidel. 577—578,

— Bild. b. d. Oxydation der Chininsäure mit Kaliumpermanganat, Zd. H. Skraup. 600—601.

— siehe Berberonsäure.

Pyrogallussäureäther: Über d. Einwirkung v. salpetriger Säure auf dieselben. Trennung des Mono-, Di- u. Triäthyläthers., Bild. v. Mononitropyrogallussäuremonoäthyläther (Eig. Zus.) aus Monoäther, von Äthylcedriret u. dessen Hydrat (resp. dessen Salpetersäureverbind.). (Eig. Zus.) u. v. Mononitropyrogallussäurediäthyläther aus Diäther, sowie von Dinitro- u. Trinitropyrogallussäuretriäthyläther aus Triäther, Eig. Zus., P. Weselsky u. R. Benedikt. 212—218.

Pyrogallussäureäthyläther, siehe Pyrogallussäureäther.

Pyrogallussäuremono-, di-, triäthyläther, siehe Pyrogallussäureäther.

R.

Resorcin, siehe Di- u. Tribromresorcin.

— siehe Dinitro- und Trinitroresorcin, resorcinsulfosaure Salze und jodresorcindisulfo- u. monsulfosaures Kalium.

Resorcindisulfosäure, siehe resorcinsulfosaure Salze.
Resorcinmonosulfosäure, siehe resorcinsulfosaure Salze.
Resorcinsulfosaure Salze: Über dieselb. Darst. Eig. Zus. der resorcindisulfosauren Salze (Baryum, Kalium, Natrium, Kupfer, Blei), Darst. Eig. Zus. d. resorcinmonosulfosauren Kaliums; Einwirkung von schmelzendem Kali auf resorcindisulfosaures Kalium, Bildung v. monosulfosaurem Salz, weiterhin v. Phloroglucin; Einwirk. v. schmelzendem Natron resorcindisulfosaures Natrium, Bild. v. Phloroglucin; Einwirk. v. Jod auf disulfosaures Kalium, Bildung v. jodresorcindisulfosaurem Kaiium; Einwirk. v. Jod auf monosulfosaures Kalium; Bild. v. jodresorcinmonosulfosaurem Kalium; Einwirk. v. salpetrigsaurem Kalium u. Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kalium; Bild. eines, die Schwefelsäurereste, Stickstoff u. Kalium haltenden Salzes; Einwirk. derselben Reagentien auf disulfosaures Baryum, Bild. einer analogen Bariumverbindung, Heinrich Fischer. 331—344.
— Kryst. Best. der disulfosauren Salze (Baryum, Kalium, Natrium, Kupfer), L. Ditscheiner. 333—336; des monosulfosauren Kaliums, L. Ditscheiner. 338—339.

S.

Säure $C_8H_{14}O_2$: Bild. b. d. Oxydation des Condensationsproductes aus Isobutyraldehyd durch den Sauerstoff der Luft. Kalksalz, W. Fossek, 611—622.
— unkrystallisirbare aus Eiweiss, Nachtrag zu der am 7. Jänner darüber gemachten Mittheilung, Ernst Brücke. 122—125.
— unkrystallisirbare, stickstoff- u. schwefelhaltige aus Hühnereiweiss durch Kaliumhypermanganat erhalten, Darst. Eig., E. Brücke. 23.
Säuren, aromatische u. Phenole: Über directe Einführung von Carboxylgruppen in dieselben; IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali, C. Senhofer u. F. Sarlay. 448.
— Über directe Einführung von Carboxylgruppen in dieselben; V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon, C. Brunner. 458.
Salpetersäure: Über die Einwirkung ders. auf einige gebromte Fettkörper 1. Monobromessigsäure, 2. Äthylendibromid, 3. Bromisobuttersäure, J. Kachler. 558.
Salpetrige Säure: Über die Einwirkung ders. auf Pyrogallussäureäther, P. Weselsky u. R. Benedikt. 212.
Schwefelsäure: Über die Einwirkung ders. auf Mono-, Di- u. Tribrombenzol, J. Herzig. 192.
Silber, moleculares: Über die Einwirkung desselben auf Kohlenstoffchloride, siehe Kohlenstoffchloride, über die Einwirkung von molecularem Silber auf dieselben.
— moleculares: Einwirkung desselben auf α-Brompropionsäureäthyläther, E. Scherks. 546.

Untersuchungen über das Stuppfett.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Bekanntlich findet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenproduct, der „Stupp", welcher selbst bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchung [1] gewesen, und in welchem ein neuer Kohlenwasserstoff, das Idryl von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Der Stupp enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird; immerhin bleiben auch nach dieser noch 15—20 Procent davon zurück. Dieses Product wird nun zur weiteren Ausbeutung des Quecksilbers nochmals in die Muffelöfen zurückgebracht. Es finden sich dann in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen „Stuppfett" führt.

Diese Details, welche der Eine von uns aus einem Vortrage des k. k. Ministerialrathes v. Friese erfuhr, als er bereits grosse Quantitäten von Stupp zur Darstellung von Idryl in Angriff genommen hatte, veranlassten denselben, seine Aufmerksamkeit diesem Materiale zuzuwenden, weil es wegen seines geringen Quecksilbergehaltes, zum mindesten ein bequemeres Arbeiten in Aussicht stellte. Die k. k. Bergdirection in Idria, welche demselben schon wiederholt in der liebenswürdigsten Weise entgegengekommen ist, hat seinem Wunsche um Überlassung von Stuppfett durch Übersendung von 32 Kilogramm dieses interessanten Productes entsprochen, wofür ihr hiemit der aufrichtigste Dank gesagt wird.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften LXXVI. II. Abth. Juli-Heft.

Schon nach oberflächlicher Untersuchung war zu entnehmen, dass der Stupp und das Stuppfett sich nicht nur durch die Menge der beigemengten anorganischen Stoffe unterscheiden, sondern dass auch die organischen Bestandtheile in diesen beiden, einander so nahestehenden Materialien, theilweise wenigstens, verschieden wären. Wir haben uns daher entschlossen, das Stuppfett einer gründlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, vielleicht auch in diesem zu neuen Körpern zu gelangen.

Das Product, wie es uns aus Idria zukam, bestand aus schweren Klumpen von nicht genau definirbarer, bei einzelnen Stücken mehr gelber, bald auch grünlicher, bei wenigen bräunlicher Farbe. Alle hatten aber eine deutliche krystallinische Beschaffenheit und waren durch die ganze Masse von einem zähen Öle durchsetzt, dessen Quantität übrigens nicht so gross war, dass es etwa durch mechanische Mittel von dem krystallinischen Theile hätte getrennt werden können.

Beim Berühren fühlte sich die Masse fettig an und hinterliess auch auf Papier gebracht, einen durchscheinenden Fleck. Auf dem Platinbleche brannte sie unter starkem Russen mit Hinterlassung von nur sehr geringen Mengen fixen Rückstandes. Metallisches Quecksilber war mit freiem Auge in derselben nicht zu entdecken und auch beim Auflösen in Lösungsmitteln blieb ein nur geringer unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, in dem Quecksilberkügelchen nicht zu unterscheiden waren.

Nachdem, wie bereits erwähnt, bei Verarbeitung des Stuppfettes neben dem zunächst in Aussicht genommenen Zwecke der Reindarstellung von Pyren und Idryl in grösseren Quantitäten, auch die Zusammensetzung desselben ermittelt werden sollte, haben wir, um auch die Auffindung von eventuell in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen zu ermöglichen, die Bearbeitung des ganzen zur Verfügung stehenden Quantums unternommen. Wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, wäre es auch thatsächlich kaum möglich gewesen, den einen oder anderen der aufgefundenen Stoffe bei Anwendung kleinerer Mengen an Untersuchungsmateriale von den übrigen zu trennen, nachdem von denselben in den 32 Kgrm. nur 1—2 Grm. enthalten waren.

Die erste rohe Trennung wurde dadurch ausgeführt, dass das Stuppfett mit zur vollständigen Lösung ungenügender Menge

Untersuchungen über das Stuppfett.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Bekanntlich findet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenproduct, der „Stupp", welcher selbst bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchung [1] gewesen, und in welchem ein neuer Kohlenwasserstoff, das Idryl von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Der Stupp enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird; immerhin bleiben auch nach dieser noch 15—20 Procent davon zurück. Dieses Product wird nun zur weiteren Ausbeutung des Quecksilbers nochmals in die Muffelöfen zurückgebracht. Es finden sich dann in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen „Stuppfett" führt.

Diese Details, welche der Eine von uns aus einem Vortrage des k. k. Ministerialrathes v. Friese erfuhr, als er bereits grosse Quantitäten von Stupp zur Darstellung von Idryl in Angriff genommen hatte, veranlassten denselben, seine Aufmerksamkeit diesem Materiale zuzuwenden, weil es wegen seines geringen Quecksilbergehaltes, zum mindesten ein bequemeres Arbeiten in Aussicht stellte. Die k. k. Bergdirection in Idria, welche demselben schon wiederholt in der liebenswürdigsten Weise entgegengekommen ist, hat seinem Wunsche um Überlassung von Stuppfett durch Übersendung von 32 Kilogramm dieses interessanten Productes entsprochen, wofür ihr hiemit der aufrichtigste Dank gesagt wird.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften LXXVI. II. Abth. Juli-Heft.

Schon nach oberflächlicher Untersuchung war zu entnehmen, dass der Stupp und das Stuppfett sich nicht nur durch die Menge der beigemengten anorganischen Stoffe unterscheiden, sondern dass auch die organischen Bestandtheile in diesen beiden, einander so nahestehenden Materialien, theilweise wenigstens, verschieden wären. Wir haben uns daher entschlossen, das Stuppfett einer gründlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, vielleicht auch in diesem zu neuen Körpern zu gelangen.

Das Product, wie es uns aus Idria zukam, bestand aus schweren Klumpen von nicht genau definirbarer, bei einzelnen Stücken mehr gelber, bald auch grünlicher, bei wenigen bräunlicher Farbe. Alle hatten aber eine deutliche krystallinische Beschaffenheit und waren durch die ganze Masse von einem zähen Öle durchsetzt, dessen Quantität übrigens nicht so gross war, dass es etwa durch mechanische Mittel von dem krystallinischen Theile hätte getrennt werden können.

Beim Berühren fühlte sich die Masse fettig an und hinterliess auch auf Papier gebracht, einen durchscheinenden Fleck. Auf dem Platinbleche brannte sie unter starkem Russen mit Hinterlassung von nur sehr geringen Mengen fixen Rückstandes. Metallisches Quecksilber war mit freiem Auge in derselben nicht zu entdecken und auch beim Auflösen in Lösungsmitteln blieb ein nur geringer unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, in dem Quecksilberkügelchen nicht zu unterscheiden waren.

Nachdem, wie bereits erwähnt, bei Verarbeitung des Stuppfettes neben dem zunächst in Aussicht genommenen Zwecke der Reindarstellung von Pyren und Idryl in grösseren Quantitäten, auch die Zusammensetzung desselben ermittelt werden sollte, haben wir, um auch die Auffindung von eventuell in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen zu ermöglichen, die Bearbeitung des ganzen zur Verfügung stehenden Quantums unternommen. Wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, wäre es auch thatsächlich kaum möglich gewesen, den einen oder anderen der aufgefundenen Stoffe bei Anwendung kleinerer Mengen an Untersuchungsmateriale von den übrigen zu trennen, nachdem von denselben in den 32 Kgrm. nur 1—2 Grm. enthalten waren.

Die erste rohe Trennung wurde dadurch ausgeführt, dass das Stuppfett mit zur vollständigen Lösung ungenügender Menge

Alkohols in Portionen zu 2 Kgrm. gekocht wurde. Das Unlösliche blieb im Kolben als schwarze, flüssige Masse zurück, von welcher die heisse, alkoholische Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieser schwarze, geschmolzene, schwerlösliche Theil erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, körnig krystallinischen Substanz, die wir als Fraction *A* bezeichnen.

Aus dem heiss abgegossenen Alkohol scheidet sich beim Kochen sehr bald eine bedeutende Quantität hellgelb gefärbter, krystallinischer Körner aus, die als Fraction *B* besprochen werden sollen, und welche weitaus die Hauptmenge des Materials ausmachen. Der von diesem abfiltrirte Alkohol wurde vollständig abdestillirt, der Rückstand enthält die Gesammtmenge der öligen Stuppfettbestandtheile als braune, dicke Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen noch ziemlich bedeutende Quantitäten gelber, krystallinischer Massen abscheiden, die durch Filtration an der Luftpumpe von dem Öle getrennt werden konnten. Zur vollständigen Entfernung des Öles wurde das Feste mit kaltem Alkohol in einer Reibschale verrieben, dieser abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren rückständige Öl mit der Hauptmenge vereinigt.

Der etwa 4 Klgrm. betragende krystallinische Theil stellte sich als identisch mit *B* heraus, und wurde ganz so verarbeitet, wie bei Besprechung dieser Fraction beschrieben werden wird; den flüssigen Theil bezeichnen wir mit *C*.

Untersuchung der Fraction *A*.

Bei anhaltender Behandlung der schwarzen, krystallinischen Masse mit kochendem Alkohol ging ein bedeutender Antheil in Lösung, die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, von denen noch mehr beim Abziehen des Alkohols erhalten werden; diese Krystallisationen wurden ganz so behandelt, wie dies später von Fraction *B* beschrieben werden soll, und zeigten sich mit dieser auch in Bezug auf ihre qualitative Zusammensetzung identisch; es soll also, trotzdem die Trennung mit denselben durchgeführt wurde, hier nicht weiter davon die Rede sein. Der vom Alkohol nicht aufgenommene Antheil stellte eine schwarze, zähflüssige Schmiere dar, welche nun mit siedendem Benzol erschöpfend behandelt wurde. Ungelöst blieb ein

schwarzes Pulver, welches nichts Organisches mehr enthielt, und dem Quecksilberkügelchen in geringer Menge beigemischt waren.

Das Gewicht dieser gesammten, von 32 Klgrm. Stuppfett stammenden mineralischen Bestandtheile betrug 150 Grm. Die Zusammensetzung derselben wurde durch die qualitative Analyse ermittelt.

In Säuren löslicher Antheil:

Quecksilber (theils regulinisch, theils in Form von Schwefelquecksilber), Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia.

In Säuren unlöslicher Theil:

(2·29% des Gesammtrückstandes) Gyps und Thon.

Der Gehalt an Quecksilber (regulinisch und in Form von Schwefelquecksilber) betrug Hg=76·35% des mineralischen Rückstandes.

Der niedere Procentsatz an mineralischen Stoffen, von welchen metallisches Quecksilber nur einen kleinen Bruchtheil ausmacht, dürfte die weitere hüttenmännische Verarbeitung des Stuppfettes auf Quecksilber kaum zu einer lohnenden machen.

Von der Lösung in Benzol wurde letzteres abdestillirt, wobei eine dunkelgefärbte Krystallmasse hinterblieb, aus welcher durch wiederholtes Auskochen mit grossen Mengen absoluten Alkohols ein gut krystallisirender Kohlenwasserstoff extrahirt werden konnte, während eine theerige Masse ungelöst blieb, welche um so weniger weiter berücksichtigt wurde, als ihre Menge eine geringe war.

Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, Umkrystallisiren aus Benzol und schliesslich durch Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der weissen Blättchen lag bei 248° und konnte durch weitere Krystallisation oder Sublimation nicht höher erhalten werden. Die Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{12}$.

0·2000 Grm. Substanz gaben 0·6940 Grm. Kohlensäure und 0·0965 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	94·64	94·73
H	5·36	5·27

Auch die Dampfdichte, nach V. Meyer im Bleibade ausgeführt, wies auf dieselbe Molecularformel hin.

Untersuchungen über das Stuppfett.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Bekanntlich findet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenproduct, der „Stupp", welcher selbst bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchung [1] gewesen, und in welchem ein neuer Kohlenwasserstoff, das Idryl von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Der Stupp enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird; immerhin bleiben auch nach dieser noch 15—20 Procent davon zurück. Dieses Product wird nun zur weiteren Ausbeutung des Quecksilbers nochmals in die Muffelöfen zurückgebracht. Es finden sich dann in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen „Stuppfett" führt.

Diese Details, welche der Eine von uns aus einem Vortrage des k. k. Ministerialrathes v. Friese erfuhr, als er bereits grosse Quantitäten von Stupp zur Darstellung von Idryl in Angriff genommen hatte, veranlassten denselben, seine Aufmerksamkeit diesem Materiale zuzuwenden, weil es wegen seines geringen Quecksilbergehaltes, zum mindesten ein bequemeres Arbeiten in Aussicht stellte. Die k. k. Bergdirection in Idria, welche demselben schon wiederholt in der liebenswürdigsten Weise entgegengekommen ist, hat seinem Wunsche um Überlassung von Stuppfett durch Übersendung von 32 Kilogramm dieses interessanten Productes entsprochen, wofür ihr hiemit der aufrichtigste Dank gesagt wird.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften LXXVI. II. Abth. Juli-Heft.

Schon nach oberflächlicher Untersuchung war zu entnehmen, dass der Stupp und das Stuppfett sich nicht nur durch die Menge der beigemengten anorganischen Stoffe unterscheiden, sondern dass auch die organischen Bestandtheile in diesen beiden, einander so nahestehenden Materialien, theilweise wenigstens, verschieden wären. Wir haben uns daher entschlossen, das Stuppfett einer gründlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, vielleicht auch in diesem zu neuen Körpern zu gelangen.

Das Product, wie es uns aus Idria zukam, bestand aus schweren Klumpen von nicht genau definirbarer, bei einzelnen Stücken mehr gelber, bald auch grünlicher, bei wenigen bräunlicher Farbe. Alle hatten aber eine deutliche krystallinische Beschaffenheit und waren durch die ganze Masse von einem zähen Öle durchsetzt, dessen Quantität übrigens nicht so gross war, dass es etwa durch mechanische Mittel von dem krystallinischen Theile hätte getrennt werden können.

Beim Berühren fühlte sich die Masse fettig an und hinterliess auch auf Papier gebracht, einen durchscheinenden Fleck. Auf dem Platinbleche brannte sie unter starkem Russen mit Hinterlassung von nur sehr geringen Mengen fixen Rückstandes. Metallisches Quecksilber war mit freiem Auge in derselben nicht zu entdecken und auch beim Auflösen in Lösungsmitteln blieb ein nur geringer unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, in dem Quecksilberkügelchen nicht zu unterscheiden waren.

Nachdem, wie bereits erwähnt, bei Verarbeitung des Stuppfettes neben dem zunächst in Aussicht genommenen Zwecke der Reindarstellung von Pyren und Idryl in grösseren Quantitäten, auch die Zusammensetzung desselben ermittelt werden sollte, haben wir, um auch die Auffindung von eventuell in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen zu ermöglichen, die Bearbeitung des ganzen zur Verfügung stehenden Quantums unternommen. Wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, wäre es auch thatsächlich kaum möglich gewesen, den einen oder anderen der aufgefundenen Stoffe bei Anwendung kleinerer Mengen an Untersuchungsmateriale von den übrigen zu trennen, nachdem von denselben in den 32 Kgrm. nur 1—2 Grm. enthalten waren.

Die erste rohe Trennung wurde dadurch ausgeführt, dass das Stuppfett mit zur vollständigen Lösung ungenügender Menge

Alkohols in Portionen zu 2 Kgrm. gekocht wurde. Das Unlösliche blieb im Kolben als schwarze, flüssige Masse zurück, von welcher die heisse, alkoholische Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieser schwarze, geschmolzene, schwerlösliche Theil erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, körnig krystallinischen Substanz, die wir als Fraction *A* bezeichnen.

Aus dem heiss abgegossenen Alkohol scheidet sich beim Kochen sehr bald eine bedeutende Quantität hellgelb gefärbter, krystallinischer Körner aus, die als Fraction *B* besprochen werden sollen, und welche weitaus die Hauptmenge des Materials ausmachen. Der von diesem abfiltrirte Alkohol wurde vollständig abdestillirt, der Rückstand enthält die Gesammtmenge der öligen Stuppfettbestandtheile als braune, dicke Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen noch ziemlich bedeutende Quantitäten gelber, krystallinischer Massen abscheiden, die durch Filtration an der Luftpumpe von dem Öle getrennt werden konnten. Zur vollständigen Entfernung des Öles wurde das Feste mit kaltem Alkohol in einer Reibschale verrieben, dieser abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren rückständige Öl mit der Hauptmenge vereinigt.

Der etwa 4 Klgrm. betragende krystallinische Theil stellte sich als identisch mit *B* heraus, und wurde ganz so verarbeitet, wie bei Besprechung dieser Fraction beschrieben werden wird; den flüssigen Theil bezeichnen wir mit *C*.

Untersuchung der Fraction *A*.

Bei anhaltender Behandlung der schwarzen, krystallinischen Masse mit kochendem Alkohol ging ein bedeutender Antheil in Lösung, die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, von denen noch mehr beim Abziehen des Alkohols erhalten werden; diese Krystallisationen wurden ganz so behandelt, wie dies später von Fraction *B* beschrieben werden soll, und zeigten sich mit dieser auch in Bezug auf ihre qualitative Zusammensetzung identisch; es soll also, trotzdem die Trennung mit denselben durchgeführt wurde, hier nicht weiter davon die Rede sein. Der vom Alkohol nicht aufgenommene Antheil stellte eine schwarze, zähflüssige Schmiere dar, welche nun mit siedendem Benzol erschöpfend behandelt wurde. Ungelöst blieb ein

schwarzes Pulver, welches nichts Organisches mehr enthielt, und dem Quecksilberkügelchen in geringer Menge beigemischt waren.

Das Gewicht dieser gesammten, von 32 Klgrm. Stuppfett stammenden mineralischen Bestandtheile betrug 150 Grm. Die Zusammensetzung derselben wurde durch die qualitative Analyse ermittelt.

In Säuren löslicher Antheil:

Quecksilber (theils regulinisch, theils in Form von Schwefelquecksilber), Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia.

In Säuren unlöslicher Theil:

(2·29% des Gesammtrückstandes) Gyps und Thon.

Der Gehalt an Quecksilber (regulinisch und in Form von Schwefelquecksilber) betrug Hg=76·35% des mineralischen Rückstandes.

Der niedere Procentsatz an mineralischen Stoffen, von welchen metallisches Quecksilber nur einen kleinen Bruchtheil ausmacht, dürfte die weitere hüttenmännische Verarbeitung des Stuppfettes auf Quecksilber kaum zu einer lohnenden machen.

Von der Lösung in Benzol wurde letzteres abdestillirt, wobei eine dunkelgefärbte Krystallmasse hinterblieb, aus welcher durch wiederholtes Auskochen mit grossen Mengen absoluten Alkohols ein gut krystallisirender Kohlenwasserstoff extrahirt werden konnte, während eine theerige Masse ungelöst blieb, welche um so weniger weiter berücksichtigt wurde, als ihre Menge eine geringe war.

Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, Umkrystallisiren aus Benzol und schliesslich durch Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der weissen Blättchen lag bei 248° und konnte durch weitere Krystallisation oder Sublimation nicht höher erhalten werden. Die Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{12}$.

0·2000 Grm. Substanz gaben 0·6940 Grm. Kohlensäure und 0·0965 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	94·64	94·73
H	5·36	5·27

Auch die Dampfdichte, nach V. Meyer im Bleibade ausgeführt, wies auf dieselbe Molecularformel hin.

0·0835 Grm. Substanz lieferten bei $t=21·5°$ und $B=766·7$ Mm.: $V=9·5$; woraus sich ableitet:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
D....	7·54	7·89

Bei Oxydation einer kleinen Quantität dieses Kohlenwasserstoffes entstand ein rothes Oxydationsproduct, welches die für Chrysochinon charakteristische kornblumenblaue Färbung seiner Lösung in concentrirter SO_4H_2 lieferte, so dass wir wohl berechtigt sind, diesen Kohlenwasserstoff als Chrysen anzusprechen, wofür auch die analytischen Daten sprechen.

Im Stupp hat seinerzeit [1] der Eine von uns einen hochschmelzenden Kohlenwasserstoff aufgefunden, dessen procentische Zusammensetzung ebenfalls mit jener des Chrysens zusammenfiel. Damals ausgeführte Versuche, dessen Dampfdichte zu bestimmen, misslangen in Folge Zersetzung der Substanz; auch war der Schmelzpunkt höher liegend bei 254° beobachtet worden.

Es konnte daher nicht entschieden werden, ob der damals aufgefundene Körper Chrysen war.

Wir sind jetzt geneigt, diese Frage dahin zu entscheiden, dass der seinerzeit im Stupp gefundene Körper von Chrysen verschieden gewesen sei. Unmittelbar nach dem Erscheinen der ersten Arbeit über Idryl gelang es nämlich Knecht [2] anstandslos nach V. Meyer's Methode im Schwefeldampf unter Anwendung Wood'scher Legirung die Dampfdichte des Chrysens zu bestimmen, bei welcher Operation der bei 254° schmelzende Kohlenwasserstoff aus Stupp bei mehreren Versuchen Resultate lieferte, die eine stattgefundene Zersetzung ausser allen Zweifel stellten. Auch nach der Luftverdrängungsmethode lässt sich die Dichte des Chrysens leicht bestimmen, wie dies schon früher V. Meyer, [3] neuerdings wir nachgewiesen haben.

Bemerkenswerth ist übrigens, dass wir einen Körper, dem die an dem Kohlenwasserstoff aus Stupp beobachteten Eigenschaften zukämen, im Stuppfett nicht aufgefunden haben, trotzdem wir um so viel grössere Quantitäten des letzteren verarbeitet haben. Der Grund hiefür liegt wahrscheinlich darin, dass

[1] L. c.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2073.

[3] Ebendaselbst. XI. pag. 2259.

die geringe Menge dieses im Stupp vorkommenden Kohlenwasserstoffs bei der hohen Temperatur, der er bei der nochmaligen Verarbeitung des Stupp im Muffelofen ausgesetzt wird, zerfällt.

Untersuchung der Fraction *B*.

Dieses Kohlenwasserstoffgemenge entsprach, wie aus Folgendem ersichtlich, im Wesentlichen der Natur und dem Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile nach, jenen Stuppextracten, welche bereits vor längerer Zeit von dem Einen von uns untersucht worden sind. Die Trennungsmethode war wie die damals angewandte auf die verschiedene Löslichkeit der Pikrinsäureverbindungen in Alkohol beruhend.

Wir beschränken uns auf die Angabe, dass wir dieses Gemenge in Portionen à 1 Klgrm. in siedendem Alkohol auflösten, und diese Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von je 1·2 Klgrm. Pikrinsäure, ebenfalls in der Siedehitze, zusammenbrachten, den sofort ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtration durch grobe Leinwand und Pressen in einer Schraubenpresse von der Flüssigkeit trennten, aus welcher sich inzwischen wieder Pikrinsäureverbindungen abschieden, die wieder abfiltrirt wurden, und dies so lange fortsetzten, bis sich die Flüssigkeit ganz abgekühlt hatte und nichts mehr absetzte. Es wurde dann etwa die Hälfte des Alkohols abdestillirt, das nach dem Abkühlen Auskrystallisirende wieder entfernt, und je zwei Filtrate von zwei Portionen dann vereinigt, von denen wieder die Hälfte des Alkohols abdestillirt wurde. In dieser Weise wurde mit der ganzen Masse verfahren und aus jeder Portion 4—5 Fractionen von Pikrinsäureverbindungen erhalten, deren Schmelzpunkt um so höher lag, je schwerer löslich dieselben waren. Die Verbindungen von gleichem Schmelzpunkt wurden immer vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt bis die Temperatur, bei welcher Schmelzung eintrat, sich nicht mehr änderte.

Diese in wenigen Zeilen beschriebene Trennung war eine ungemein zeitraubende und mühevolle Arbeit. Wir haben weit über tausend Fractionen in Händen gehabt und auf ihre Schmelztemperatur untersucht. Wir können auch nicht unterlassen, an dieser Stelle zu erwähnen, dass wir in diesem Theile der Untersuchung, welcher auch noch die weitere Unannehmlichkeit

mit sich brachte, dass wir durch viele Monate mit grossen Quantitäten Pikrinsäure operiren mussten, mit anerkennenswerthem Eifer durch Herrn Stud. chem. V. Tedeschi unterstützt wurden.

Es wurden schliesslich drei reine Pikrinsäureverbindungen erhalten, welche durch Ammoniak zerlegt wurden; die dadurch erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden einer weiteren Reinigung behufs Analyse unterzogen.

Die schwerstlösliche Pikrinsäureverbindung hatte den der Pyrenverbindung eigenthümlichen Schmelzpunkt 222°; der aus derselben durch Kochen mit Ammoniak leicht zu erhaltende Kohlenwasserstoff hatte als Rohproduct den Schmelzpunkt 146°, wie er seinerzeit von dem Einen von uns für Pyren beobachtet worden ist. Inzwischen fanden Fittig und Hintz,[1] dass dieses höher (bei 148 bis 149°) schmelze, und wir können dies nach unseren neuen Bestimmungen des aus grossen Quantitäten Alkohols umkrystallisirten und sublimirten Pyrens nicht nur bestätigen, sondern anführen, dass er bei 149 bis 150° liege.

Bei der Analyse gaben:

0·1760 Grm. Substanz 0·6120 Grm. Kohlensäure und 0·0811 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}$
C	94·83	95·05
H	5·12	4·95

Die zweite isolirte Pikrinsäureverbindung verflüssigte sich bei 185°, der ihr zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff bei 110°. Er hatte, aus Alkohol umkrystallisirt, die dem Idryl eigenthümliche Krystallform, schöne, lange Nadeln. Auch seine Zusammensetzung entsprach jener für diesen Kohlenwasserstoff von dem Einen von uns ermittelten.

0·3082 Grm. Substanz gaben 1·0679 Grm. Kohlensäure und 0·1387 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}$
C	94·50	90·73
H	5·00	5·27

[1] Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2143.

Als dritte reine Verbindung wurde eine bei 144° schmelzende erhalten, deren Kohlenwasserstoff nahezu die Hälfte des ganzen Stuppfettes betrug. Dieser schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 100° und hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenanthrens.

0·2376 Grm. Substanz gaben 0·8202 Grm. Kohlensäure und 0·1233 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·15	94·38
H	5·77	5.62

Den unterhalb 144° schmelzenden Pikrinsäureverbindungen waren, wenn auch in geringer Menge, weisse Blättchen von mit Pikrinsäure nicht verbundenen Kohlenwasserstoffen beigemengt; auch haftete, namentlich den leichter löslichen, deutlich Diphenylgeruch an, die allerletzten Fraktionen enthielten überdies auch noch flüssige Bestandtheile, welche sich aus dem ganzen Materiale hier angesammelt hatten, und welche ihnen eine etwas schmierige Consistenz verliehen.

Es wurden diese Fractionen zunächst unter Zusatz von noch etwas Pikrinsäure mit zur Lösung genügenden Mengen Alkohols aufgekocht, worauf der Schmelzpunkt des zuerst beim Abkühlen herausfallenden, auf die Gegenwart der zuletzt besprochenen Kohlenwasserstoffe schliessen liess. Die so successive gewonnenen Partien wurden mit jenen von gleichem Schmelzpunkt aus der Hauptmasse von *B* vereinigt. Immerhin blieb noch eine nicht unbeträchtliche Quantität von Pikrinsäureverbindungen, deren Schmelzpunkt zwischen 87° und 120° lag, und welche durch Krystallisation nicht reiner zu werden schienen, ausserdem noch leichter schmelzbare, schmierige Antheile, welche weiter unten besprochen werden sollen. Sie wurden daher mit Ammoniak zerlegt und die Kohlenwasserstoffe für sich destillirt.

Beim Versuch, jetzt wieder Pikrate daraus darzustellen, zeigte sich, dass dieselben sich beim Umkrystallisiren leicht zerlegen. Es gelang hingegen durch Pressen der Kohlenwasserstoffe zwischen Fliesspapier und öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, bei 210° schmelzende Blättchen zu isoliren,

welche nach einmaliger Sublimation bei 213° flüssig wurden. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand ein bei 270° schmelzendes Chinon, welches durch SO_4H_2 in eine Sulfosäure umgewandelt wurde, deren Kalischmelze die alizarinblaue Färbung hatte.

Es war dieser Kohlenwasserstoff also, wie auch dessen Analyse beweist, Anthracen.

0·1435 Grm. Substanz gaben 0·4956 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·19	94·38
H	5·79	5·62

Die Mutterlaugen enthielten noch Phenanthren und Diphenyl, welches an seinem Geruche erkannt wurde. Diese kleine Quantität wurde mit dem oben erwähnten leichtest löslichen, etwas schmierigen und dunkel gefärbten Antheile der Fraction *B* vereinigt und das Ganze in einer grossen Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Es geschah dies in der Erwartung, dass auf diese Weise das sich mit Pikrinsäure nicht verbindende Diphenyl zum grössten Theile übergetrieben werden könne, bevor die Pikrinsäureverbindungen der anderen Kohlenwasserstoffe durch die Wasserdämpfe zersetzt würden. Es gelang in der That, so eine kleine Quantität Diphenyl zu erhalten, welche mit jener vereinigt wurde, die später aus dem flüssigen Antheil des Stuppfettes abgesondert wurde.

Die in der Retorte zurückbleibende, beinahe schwarze Masse wurde nun mit Ammoniak versetzt und abermals mit gespanntem Wasserdampf destillirt, was hiebei überging, wurde als Phenanthren erkannt. Der Retortenrückstand wurde von der wässerigen Lösung abgehoben und für sich destillirt. Das Destillat wurde abermals mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung aufgekocht. Es schied sich aus der Lösung neben festen Pikrinsäureverbindungen ein rothes Öl aus, welches durch Absaugen entfernt wurde, die Pikrinsäureverbindungen wurden scharf gepresst, wiederholt umkrystallisirt und lieferten, so behandelt, nach dem Zerlegen mit Ammoniak eine weitere Menge Phenanthren.

Das rothe Öl wurde ebenfalls durch Ammoniak von Pikrinsäure befreit. Es erstarrt nach einiger Zeit zum Theile; das Flüssige wurde mit der Hauptmasse der flüssigen Producte vereinigt, während das Feste nach entsprechender Reinigung die Eigenschaften des Anthracens hatte.

Untersuchung des flüssigen Theiles *C*.

Dieser 7—8 Liter betragende Theil, ein braunes, dickflüssiges Öl, wurde zunächst aus einer grossen Kupferretorte destillirt. Die Flüssigkeit fängt bei 200° an überzugehen. Das erste Destillat (α), welches in dem Intervall 200—260° übergeht, erstarrt grösstentheils nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse; von 260—300° geht ein hellgelbes Öl (β) über, welches erst nach längerem Stehen bei Winterkälte eine geringe Menge krystallinischer Körner ausscheidet; von 300 bis 350° erhält man wieder zum grössten Theile krystallinisches Destillat (γ), und über der Thermometergrenze destillirt, ein theilweise erstarrendes, gelb gefärbtes Öl (δ), während in der Retorte eine relativ geringe Menge schwarzen, pechartigen Rückstandes zurückbleibt, der nicht weiter berücksichtigt wurde.

Diese Destillate waren in Schalen aufgefangen worden, welche über Nacht bei Winterkälte in Schnee gekühlt blieben, um möglichst viel der in den Ölen aufgelösten festen Substanzen zur Ausscheidung zu bringen. Diese wurden dann möglichst rasch durch eine Saugpumpe vom Flüssigen getrennt und zwischen Fliesspapier in einer Schraubenpresse gepresst. Diejenigen der erhaltenen Öle, deren Siedepunkt unter 360° lag, wurden vereinigt, für sich nochmal destillirt, wobei wieder Destillate erhalten wurden, welche theilweise erstarrten; das Feste wurde abermals durch Filtration vom Flüssigen getrennt und mit den correspondirenden Fractionen der ersten Destillation vereinigt; diese Behandlung wurde sehr häufig wiederholt, bis das gesammte noch flüssige Product, soferne es unter 360° überging, nur mehr etwas über 300 Kubikcentimeter betrug.

Die aus den Fractionen (α) isolirten Krystalle wurden geschmolzen und nach dem Erstarren nochmals gepresst, wobei wieder etwas Flüssiges erhalten wurde, welches mit der Hauptmasse vereinigt wurde. Der Presskuchen, zweimal aus Alkohol

umkrystallisirt, wonach der Schmelzpunkt constant bei 79° blieb. Dieser, sowie Geruch und Aussehen, leichte Sublimirbarkeit und der Schmelzpunkt der beim Vermischen gesättigter alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung entstehenden gelben Nadeln der Pikrinsäureverbinbung (149°), liessen diesen Kohlenwasserstoff leicht als Naphtalin erkennen. Hiemit stimmen auch die analytischen Beobachtungen.

0·2577 Grm. Substanz gaben 0·8875 Grm. Kohlensäure und 0·1561 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
C	93·90	93·75
H	6·74	6·25

Die Dampfdichte wurde nach der Quecksilberverdrängungsmethode bestimmt.

Angewandte Substanz	= 0·0520
Angewandtes Quecksilber	= 1008·5
Ausgeflossenes Quecksilber	= 255·4
Anfangstemperatur des Quecksilbers	= 21°
Temperatur des Bades	= 246°
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	= 102 Mm.
Barometerstand	= 757 Mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
D =	4·33	4·43

β. Die aus diesen Destillaten (260—300°) erhaltenen festen Substanzen hatten deutlichen Diphenylgeruch, waren aber leicht als nicht rein zu erkennen, nachdem sie theilweise Pikrinsäureverbindungen lieferten, die der fractionirten Krystallisation unterworfen, Producte gaben, von denen die schwerstlöslichen bei 140°, die leichtest löslichen bei 100° schmolzen. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation, Absublimiren des Diphenyls am Wasserbade auf grossen Uhrgläsern und unter Trichtern konnte einerseits Diphenyl als Sublimat, andererseits reine Naphtalinpikrinsäure (Schmelzpunkt 149°) erhalten werden. Ausserdem wurde noch eine bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändernde Substanz erhalten, welche bei 93°

flüssig wurde und citronengelbe, compacte Krystalle darstellte. Die Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 90° und 149° lagen, wurden vorläufig bei Seite gestellt und später mit correspondirenden des flüssigen Theiles von β vereinigt.

Aus den Mutterlaugen wurden noch grössere Mengen Diphenyls durch entsprechende Behandlung rein erhalten. Schmelzpunkt 70°.

0·2438 Grm. Substanz gaben 0·8345 Grm. Kohlensäure und 0·1468 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93·39	93·51
H	6·69	6·49

Die von den krystallinischen Ausscheidungen von β getrennten Öle wurden nun einer systematischen, fractionirten Destillation unterworfen, und hiebei die Vorlage jedesmal gewechselt, wenn das Thermometer um 5 Grade gestiegen war. Der erste Tropfen ging bei 220° über. Das über 300° bis 350° Destillirende wurde mit (γ), die geringe Quantität des Rückstandes mit (δ) vereinigt. Beim Abkühlen war in jedem Destillat eine mehr oder weniger bedeutende Menge erstarrt. Es wurde nun das Feste überall entfernt und das Flüssige jeder Fraction, von der niedersten anfangend, wieder fractionirt, wobei wieder theilweise erstarrende Destillate übergingen. Als diese Operation etwa 30mal wiederholt wurde, war die Quantität des Flüssigen auf ein sehr geringes Quantum reducirt. Ein längeres Stehenbleiben des Thermometers war nie beobachtet worden, die Temperatur stieg bei jeder Destillation beinahe stetig. Bei Prüfung der Destillate stellte sich heraus, dass auch eine vollständige Trennung der hier vorhandenen Substanzen nicht durchgeführt sei, und es wurde daher abermals zur weiteren Reinigung die Darstellung der Pikrinsäureverbindung unternommen.

Es wurden die aus β erhaltenen 43 festen und flüssigen Fractionen einzeln in Alkohol aufgelöst und mit der entsprechenden Menge heisser, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Aus den ersten festen Fractionen (220—245°) konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren leicht Naphtalinpikrinsäure identificirt

werden, während noch leichter schmelzbare Krystallisationen mit solchen von gleichem Schmelzpunkt aus höher siedenden Partien vereinigt wurden. Die festen Fractionen von 245—260° ergaben hauptsächlich Diphenyl, welches nach bereits oben beschriebener Art gereinigt wurde; in dem bei 260 - 280° Übergegangenen wurde in grösserer Menge jene auch schon erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt 93° vorherrschend neben wenig Diphenyl gefunden.

Die kleine Menge, welche zwischen 280—300° übergegangen war, ergab etwas Phenanthrenpikrinsäure und Diphenyl, welches am Geruche erkannt werden konnte, überdies noch wenig von dem bei 94° schmelzenden Körper und eine kleine Quantität einer Pikrinsäureverbindung, welche constant bei 156° schmolz.

Überblicken wir die Ergebnisse der Behandlung mit Pikrinsäure bei dem Flüssigen, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

Die am leichtesten flüchtigen Fractionen 220—245° gaben jede beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung, selbst wenn diese siedend und verdünnt waren, sofort einen sehr hellgelben pulverigen Niederschlag, welcher sich durch seine ungemein grosse Schwerlöslichkeit in Alkohol und seine äusseren Eigenschaften, von allen anderen bisher vorgekommenen Pikrinsäurefällungen unterschied. Da der Schmelzpunkt aller dieser Niederschläge nahezu derselbe, um 190° liegend, war, wurden diese vereinigt aus Benzol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt der in hellgelben, feinen Nadeln anschiessenden Substanz auf 194° stieg. Aus den Filtraten gewinnt man Nadeln von bei 130° bis 150° schmelzenden Verbindungen, aus denen durch sehr häufiges Umkrystallisiren Substanzen von constantem Schmelzpunkt in geringer Menge isolirt wurden, und zwar eine bei 149° (Naphtalinpikrinsäure), eine zweite bei 119° und eine bei 99° schmelzende.

Aus den zwischen 246° und 300° siedenden flüssigen Partien wurden wieder kleine Quantitäten von allen in der niederer siedenden Fraction gefundenen Substanzen durch sehr häufige fractionirte Krystallisation abgeschieden, mit Ausnahme jener bei 194° schmelzenden. Überdies war hier Naphtalinpikrinsäure in sehr geringer Menge vorhanden.

Ausser jenen bereits besprochenen Substanzen sind demnach in der Fraction β des flüssigen Antheiles noch eine Reihe von Substanzen gefunden worden, deren Natur erst zu ermitteln war, und zwar:

1. Gelbe, in derben Krystallen auftretende Pikrinsäureverbindungen vom Schmelzpunkt 93°.
2. In orangerothen Nadeln auftretende, bei 156° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
3. Schwerlösliche, in hellgelben Nadeln aus Benzol erhaltene, bei 194° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
4. Gelbe, bei 119° und
5. Gelbe, bei 99° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung.

1. Die gesammten bei 93° schmelzenden Fractionen wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunct auf 94° stieg. Bei weiterer Krystallisation blieb er unverändert und die successive herausfallenden Krystalle wurden sämmtlich bei derselben Temperatur flüssig, so dass der Körper als vollkommen rein angesehen werden konnte.

Die Pikrinsäureverbindung wurde nun mit Ammoniak zerlegt, mit heissem Wasser, unter welchem die abgeschiedene Verbindung schmilzt, wiederholt gewaschen und destillirt; es ging das Ganze bei 280—283° (uncorrigirt, über. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Substanz grosse, weisse Blättchen von angenehm aromatischem, an Diphenyl erinnernden Geruche dar, die bei 80—81° schmelzen. Dieser Körper, welchen wir für einen Kohlenwasserstoff hielten, gab bei der Analyse Zahlen, welche bewiesen, dass er Sauerstoff enthält.

I. 0·2031 Grm. Substanz gaben 0·6350 Grm. Kohlensäure und 0·0900 Grm. Wasser.

II. 0·2597 Grm. Substanz gaben 0·8131 Grm. Kohlensäure und 0·1147 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	85·27	85·38
H	4·92	4·91

Diese Zahlen führen zur einfachsten Formel $C_{12}H_8O$, welche verlangt:

Berechnet für $C_{12}H_8O$
C....85·71
H ... 4.76
O ... 9·52

Diese Formel ist aber die des zuerst von Lesimple,[1] dann von Hofmeister[2] und zuletzt von Gräbe[3] nach verschiedenen Methoden dargestellten Diphenylenoxyds. Bei Vergleichung der Eigenschaften unserer Substanz mit jener des Diphenylenoxyds fand sich auch eine solche Übereinstimmung derselben, dass nicht mehr daran zu zweifeln war, wir hätten es wirklich mit diesem Körper zu thun. Auffallend war nur der Umstand, dass wir diese sauerstoffhältige Substanz als Additionsproduct mit Pikrinsäure erhalten hatten, da man damals nicht wusste, dass das Diphenylenoxyd, welches zur Zeit, als wir diese Versuche ausführten, der einzige bekannte Vertreter dieser Gruppe von Körpern war, sich mit Pikrinsäure verbinde. Wir stellten uns daher nach der Methode von Gräbe durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd, reines Diphenylenoxyd dar, welches mit demselben Thermometer gemessen, gleichen Siede- und Schmelzpunkt hatte, wie das aus Stuppfett erhaltene, und welches auch eine bei 94° schmelzende, in gelben Krystallen anschiessende Pikrinsäureverbindung lieferte. Bemerken wollen wir hier, dass die Ausbeute an Diphenylenoxyd, die wir bei der allerdings nur einmal ausgeführten Darstellung hatten, eine viel bessere war, als von Gräbe angegeben wird, wir erhielten nämlich aus 100 Grm. Phenol 9·5 Grm. Diphenylenoxyd, während Gräbe „nie mehr wie im Maximum 3—4 %“ gewinnen konnte.

Seither sind übrigens von Gräbe und Knecht,[4] dann von Knecht und Unzeitig[5] und v. Arx[6] mehrere in diese Körper-

---

1 Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, pag. 375.
2 Ebendaselbst, 159, pag. 211.
3 Ebendaselbst, 174. pag. 190.
4 Ann. d. Chem. u. Ph. 202, pag. 1.
5 Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1724.
6 Ebendaselbst, XIII, pag. 1716.

gruppe gehörende Substanzen entdeckt, und auch deren Pikrinsäureverbindungen dargestellt worden, so dass die Fähigkeit, sich additionell mit Pikrinsäure zu vereinigen, ihnen gerade so eigenthümlich zu sein scheint, wie den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während aber von diesen neuen Substanzen angegeben wird, dass sich je ein Molekül derselben mit zwei Molekülen Pikrinsäure verbinde, geschieht dies, wie aus nachstehender Analyse hervorgeht beim Diphenylenoxyd nach gleichen Molekülen.

0·16246 Grm. Substanz gaben 0·6778 Grm. Diphenylenoxyd und 1·0156 Grm. pikrinsaures Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O + C_6H_2(NO_2)OH$
Diphenylenoxyd.	41·72	42·32
Pikrinsäure.....	58·19	57·68

2. Nachdem von dieser Verbindung nur sehr kleine Mengen, etwa zwei Gramm vorhanden waren, musste auf ein weiteres Umkrystallisiren verzichtet und sofort die Spaltung durch Ammoniak herbeigeführt werden. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol sofort in vier bis fünf Centimeter langen, schönen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 94° lag; da er sich beim abermaligen Umkrystallisiren nicht änderte, konnte die Substanz analysirt, und deren Dampfdichte bestimmt werden.

I. 0·2343 Grm. Substanz gaben 0·8022 Grm. Kohlensäure und 0·1364 Grm. Wasser.

II. 0·2330 Grm. Substanz gaben 0·7982 Grm. Kohlensäure und 0·1352 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
	I	II	
C...	93·37	93·55	93·51
H ..	6·47	6·45	6·49

Wie aus den, neben die gefundenen Zahlen gesetzten berechneten ersichtlich, entspricht die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes der Formel $C_{12}H_{10}$ sehr genau, und die Dampfdichten beweisen dass durch sie auch dessen Moleculargrösse ausgedrückt wird.

I. 0·1142 Grm. Substanz gaben bei $t = 20°$ und $B = 743 \cdot 2$ Mm. $V = 18 \cdot 4$ Cc.

II. 0·0434 Grm. Substanz gaben bei $t = 17 \cdot 5°$ und $B = 748 \cdot 6$ Mm. $V = 6 \cdot 8$ Cc.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
	I	II	
D....	5·37	5·44	5·33

Es sind bisher nur zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{12}H_{10}$ bekannt, Diphenyl und Acenaphten. Nach dem bisher Mitgetheilten war ersteres in diesem Falle ausgeschlossen. Vergleicht man aber die Eigenschaften des letzteren mit jenen unseres Körpers, so findet sich eine sehr nahe Übereinstimmung soferne man auf die zuletzt durch Behr und van Dorp[1] ausgeführten Untersuchungen Rücksicht nimmt, welche insoferne grösseres Vertrauen verdienen, wie die früher von Berthelot[2] und Gräbe[3] publicirten, als die Versuche mit grösseren Mengen angestellt worden sind. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auf alle Angaben mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Pikrinsäureverbindung, welchen wir bei 154°, Behr und van Dorp bei 160°—161° bestimmt hatten. Als wir aber die kleine, von den Analysen erübrigte Quantität des Kohlenwasserstoffes wieder in Pikrat verwandelten und dessen Schmelzpunkt beobachteten, fanden wir ebenfalls 160°, können also behaupten, der zuletzt besprochene Körper sei Acenaphten.

3. Diese Verbindung zeigte die auffallende Erscheinung, dass sie mit wässerigem Ammoniak oder Kali zerlegt, eine Lösung des pikrinsauren Salzes lieferte, die ganz klar blieb.

Der Geruch, welcher bei Anwendung von Kali aber auftrat, erinnerte so sehr an denjenigen des Chinolins, dass hiedurch ein Fingerzeig gegeben war, der zur Identificirung der Substanz führen konnte. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper isoliren konnten, liess es rathsam erscheinen, durch Vergleich der Schmelzpunkte der Pikrate verschiedener Basen der Pyridin- und Chinolinreihe mit jenem unseres Körpers einen Anhaltspunkt zur

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 172, pag. 263.

[2] Ebendaselbst, Suppl. 5, pag. 372.

[3] Ebendaselbst, 163, pag. 363.

Beurtheilung der Natur desselben zu gewinnen, nachdem ja der Geruch dieser Körper ein sehr ähnlicher ist.

Wir haben daher zunächst aus Chinolin, welches wir aus Cinchoninsäure durch Destillation mit Kalk darstellten, und welches wir in bekannter Weise reinigten, die Pikrinsäureverbindung dargestellt, und fanden deren Schmelzpunkt bei 203° liegend. Ausserdem haben wir denselben Versuch mit Skraup's synthetischem Chinolin[1] ausgeführt, dessen Pikrat ebenfalls bei 203° flüssig wird. Beide Pikrate fallen beim Vermischen der alkoholischen Lösungen ganz so wie es bei unserer Verbindung der Fall gewesen, als hellgelbes Pulver heraus, welches beim Umkrystallisiren aus Benzol in Form von feinen, hellgelben Nadeln auskrystallisirt. Die nahe Übereinstimmung der Schmelzpunkte machte es daher schon wahrscheinlich, dass unsere Base aus dem Stuppfett wirklich Chinolin sei.

Das Pikrat wurde nun mit Ätzkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging eine milchig trübe, deutlich nach Chinolin riechende Flüssigkeit über, die auf Zusatz von Salzsäure klar wurde; die salzsaure Lösung lieferte, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, sehr bald ein in Nadeln krystallisirendes Salz. Dieses wurde in ziemlich starker Salzsäure aufgelöst und mit Platinchlorid versetzt, die Flüssigkeit zur Auflösung des entstandenen gelben Niederschlages gekocht und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Es krystallisiren bald schöne Nadeln des Platindoppelsalzes heraus, die abfiltrirt mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst wurden.

0·3546 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4642 Grm. Chlorsilber und 0·1057 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_9H_7NHCl)+PtCl_4$
Cl..	32·26	32·77
Pt..	29·75	29·44

[1] Die Herren Dr. Weidel und Dr. Skraup hatten die Freundlichkeit uns die zu diesen Versuchen nöthigen Quantitäten Cinchoninsäure und Chinolin zur Verfügung zu stellen.

0·6763 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0·0339 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $2(C_9H_7NHCl)+PtCl_4+2H_2O$
H_2O . . 5·01	5·09

Unser Platindoppelsalz krystallisirt demnach unter den gegebenen Umständen mit zwei Molekülen Krystallwasser. Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den bisherigen Angaben über den Krystallwassergehalt des Chinolin-Platinchlorid-Doppelsalzes. Während von dem Wassergehalt dieses Salzes in früheren Arbeiten überhaupt nicht die Rede ist, gibt Baeyer[1] an, es krystallisire mit Einem Molekül Wasser.

Diese Verschiedenheit ist vielleicht dadurch veranlasst, dass Baeyer das Salz aus Wasser, wir aus viel Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirten, und ist desshalb um so weniger an die Identität des Chinolins aus Stuppfett mit dem, anderer Provenienz zu zweifeln, als es gelungen ist, von dem aus dem Platindoppelsalz durch Destillation über Kalk bei möglichst niederer Temperatur erhaltenen Chinolin, ein Pikrat darzustellen, welches bei 203°, also genau bei derselben Temperatur schmolz, wie jenes aus Cinchoninsäure-Chinolin und aus synthetischem Chinolin. Trotzdem hatten wir die Absicht den Wassergehalt, der Platindoppelsalze dieser Chinoline zu controliren, deren Ausführung aber durch die Mittheilung Dr. Skraup's überflüssig wurde, er habe diese Salze immer nur mit zwei Molekülen Krystallwasser zu beobachten Gelegenheit gehabt.

4. Die bei 119° schmelzende Pikrinsäureverbindung wurde mit NH_3 zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt, es geht mit denselben ein farbloses Öl über (etwa 2 CC.), welches abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt wurde, wobei der Siedepunkt 230—231° beobachtet wurde. In einer Kältemischung blieb die farblose Flüssigkeit vollkommen klar.

0·2146 Grm. Substanz gaben 0·7304 Grm. Kohlensäure und 0·1402 Grm. Wasser.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XII, pag. 1322.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
C...	92·82	92·96
H ..	7·25	7·04

Die Dampfdichte führte zur Molecularformel: $C_{11}H_{10}$.

0·0455 Grm. Substanz gaben bei $t = 22·5°$ und $B = 749·5^{mm}$ $V = 8·0$ Cc.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
D=..	4·91	4·91

Es ist dieser flüssige Kohlenwasserstoff also das Methylnaphtalin, welches Fittig und Remsen[1] synthetisch dargestellt haben und als dessen Siedepunkt 231—232° fanden, während Ciamician,[2] der dasselbe aus den Destillationsproducten der Abietinsäure über Zinkstaub rein darstellte, den Schmelzpunkt seiner Pikrinsäureverbindung bei 116—117° beobachtete.

5. Von dieser Verbindung war leider nur eine sehr geringe Menge vorhanden, auch ihr lag ein flüssiger Kohlenwasserstoff zu Grunde, dessen Siedepunkt nicht genau bestimmt werden konnte, aber jedenfalls zwischen 252—260° lag. Nach Fittig und Remsen[3] siedet Äthylnaphtalin constant bei 251—252°, nach Carnelutti[4] bei 257—259·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung liegt nach diesem Forscher bei 98°, während wir 99° ablasen. Es ist also wohl sicher, dass wir es mit dem Äthylnaphtalin zu thun hatten, eine Ansicht, die wir leider nicht durch analytische Belege stützen können, nachdem selbst die kleine Quantität, die wir besassen, durch einen Unfall verloren ging.

Die Fraction (7) des flüssigen Theiles vom Stuppfett enthielt nichts, was nicht schon in früher besprochenen Partien vorgekommen wäre; vorherrschend war in derselben Phenanthren.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 114.
[2] Ber. d. d. chem. G. XI, pag. 272.
[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 119.
[4] Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1671.

Das mit (δ) bezeichnete, über 360° destillirende Öl wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen, wobei eine geringe Menge unter 360° siedender Öle abgetrieben werden konnte, die mit den entsprechenden Destillaten aus β verarbeitet worden sind. Der Rückstand wurde sehr häufig destillirt, wobei im Destillate jedesmal ein theilweises Erstarren erfolgte. Die festen Partien waren Gemenge von Pyren, Idryl und Phenanthren, die wie gewöhnlich in Pikrinsäureverbindungen verwandelt und durch fractionirte Krystallisation dieser aus Alkohol getrennt wurden. So oft auch die Destillation des Öles noch vorgenommen wurde, so war es doch nicht zu erreichen, dadurch entweder nur Flüssiges oder nur Festes zu erhalten. Es wurde daher mit dem auf etwa 120 CC. reducirten Öle versucht, durch Oxydation einen Aufschluss über die Natur der neben den bekannten gelösten, festen Kohlenwasserstoffen vorhandenen flüssigen Körper zu erhalten. Diese Versuche führten zu keinem brauchbaren Resultate, nachdem immer nur schmierige, rothe Oxydationsproducte erhalten wurden, aus denen keine reinen Verbindungen darstellbar waren.

Wir sind daher nicht in der Lage, über den hier in geringer Menge vorliegenden, flüssigen Körper weitere Aufklärung zu geben.

Als Bestandtheile des Stuppfettes wurden demnach festgestellt:

Chrysen	0·1	Acenaphten	0·003
Pyren	20·	Naphtalin	3
Idryl	12·	Methylnaphtalin	0·005
Anthracen	0·1	Äthylnaphtalin	0·003
Phenantren	45·	Diphenylenoxyd	0·3
Diphenyl	0·5	Chinolin	0·003

Mineralische Bestandtheile 0·5.

Die neben diese Körper gesetzten Zahlen sollen eine Vorstellung von dem relativen Mengenverhältnisse geben und bedeuten Procente; selbstverständlich können sie aber nur annähernde Werthe sein, da ja die Trennungen unmöglich bis auf das Äusserste durchgeführt werden konnten und schliesslich doch noch gewisse Mengen von Gemischen übrigbleiben. Bei

Aufstellung dieser Zahlen musste also vielfach die Schätzung an die Stelle der Wägung treten. Immerhin glauben wir doch durch Aufführung derselben zur Vervollständigung der Kenntniss des Stuppfettes beizutragen.

Die Entstehung des Stuppfettes, obwohl nicht unter ganz gleichen Bedingungen wie jene des Steinkohlentheers stattfindend, ist doch im gewissen Sinne derselben vergleichbar, da in beiden Fällen trockene Destillation von organischen Substanzen hiezu Veranlassung gibt. Es ist daher einigermassen auffallend, dass obwohl die bei Destillation der Quecksilbererze, aus den in denselben enthaltenen bituminösen Stoffen entstehenden Körper, der Mehrzahl nach schon im Steinkohlentheere gefunden wurden, doch die relativen Mengen derselben durchaus verschieden sind, so dass gerade jene Körper die in den meisten Steinkohlentheeren nur in sehr geringer Menge vorkommen, wie Pyren, Phenantren, hier vorherrschend sind. Es lässt dieses jedenfalls auf eine eigenthümliche Constitution dieser bituminösen Substanzen schliessen. Bemerkenswerth ist ferner das Vorkommen von Diphenylenoxyd, welches bisher nur auf synthetischem Wege dargestellt worden ist, um so mehr als keine Spur von Phenol oder anderen sauerstoffhältigen Substanzen aufgefunden wurde. Eigenthümlich ist ferner auch, dass Chinolin als einziger basischer Körper auftritt, da es sonst in Producten der trockenen Destillation immer neben anderen Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe, und neben Anilin und dessen Homologen aufzutreten pflegt.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass auch nicht die geringste Spur Idrialin im Stuppfett entdeckt werden konnte.

Schliesslich möchten wir noch die Ansicht aussprechen, dass das Stuppfett wohl auch in Zukunft eine technische Bedeutung kaum erlangen dürfte, da selbst, wenn, wie dies ja leicht stattfinden könnte, Phenantren oder Pyren in der Farbenindustrie Verwendung finden sollte, die beschränkte Production des Stuppfettes dessen Verarbeitung im kleinen Massstabe nicht mit Vortheil gestatten würde.

Über eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure.

Von **E. Brücke,**

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Man versetzt Hühnereiweiss, so wie es aus den Eiern genommen ist, mit Kaliumhypermanganat in concentrirter Lösung; dann fügt man von Zeit zu Zeit noch Kaliumhypermanganat hinzu, das mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser benetzt ist; man wiederholt dies, so oft die Farbe bald und vollständig verschwindet. Die Masse erwärmt sich dabei nicht unbeträchtlich, verdickt sich und wird später wieder flüssiger. Jetzt kommt ein Zeitpunkt, wo die Farbe des Kaliumhypermanganats sehr langsam verschwindet. Noch nach Stunden zeigt die braune Masse, auf der Wand der Porzellanschale verschmiert, einen Stich ins Röthliche. Man fügt jetzt kein Hypermanganat mehr hinzu, lässt bis zum anderen Tage stehen, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt, zieht den Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus und vereinigt die Filtrate.

Wenn die Reaction ihr normales Ende erreicht hat, so kann man durch Zusatz von Essigsäure das alkalische Filtrat auf schwach saure Reaction bringen, ohne dass irgend ein Niederschlag entsteht; auch dann verträgt die Flüssigkeit noch ein Mehr von Essigsäure, wenn man aber ein gewisses Quantum überschreitet, so entsteht ein Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatze noch vermehrt. Dieser im Verhältniss zu der angewendeten Eiweissmenge reichliche Niederschlag besteht der Hauptmasse nach aus der Substanz, von der ich im Folgenden sprechen will.

Um sie in reinerem Zustande zu erhalten, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, etwas mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann mit solchem verrieben, in einem Becherglase erwärmt, nach dem Erkalten decantirt und so mehrmals hintereinander; dann wurde er wiederum auf ein Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Essigsäure wieder gefällt

Schon jetzt konnte ich feststellen, dass die Substanz sich weder mit Salpetersäure und Kali gelb färbte, noch mit dem Millon'schen Reagens roth, dass sie also die beiden Reactionen nicht gab, welche wir nach Otto Nasse's Erfahrungen von einem die Muttersubstanz des Tyrosins bildenden aromatischen Atomcomplex im Eiweiss herleiten. Auch die Eiweissprobe mit Zucker und Schwefelsäure gelang nicht und ebenso wenig die von Adamkiewitsch angegebene mit Eisessig und Schwefelsäure. Mittelst Salzsäure konnte ferner nicht wie beim Eiweiss eine violette Färbung erhalten werden. Endlich enthielt auch die Substanz keinen durch Bleiverbindungen direct nachweisbaren Schwefel; sie konnte mit Bleiglätte und Kali gekocht, mit Kali gekocht und mit Bleizuckerlösung geprüft werden; es trat nicht die geringste Bräunung ein.

Indessen war die Substanz noch nicht aschenfrei. Durch mehrmals wiederholtes Auflösen mittelst Ammoniak und Fällen mittelst Essigsäure wurde sie es insoweit, dass sie beim Glühen nur noch einen geringen, und zwar einen dunkel rothbraunen Rückstand liess. Derselbe rührte von Eisen her, welches der Substanz beharrlich anhaftete. Doch gehörte es ihr nicht an, denn es erwies sich als den gewöhnlichen Reagentien direct zugänglich. Die Substanz gab, in wenig Schwefelammonium gelöst, eine grüne Lösung und mit Ferrocyankalium und etwas Chlorwasserstoffsäure färbte sie sich blau.

Um das Eisen wegzubringen, löste ich eine Portion von Neuem in ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirte sie in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinein unter Umrühren der letzteren. Der Eisengehalt war verringert, aber immer noch nachweisbar. Später gelang es mir, eisenfreie Substanz zu erhalten, indem ich die mittelst Essigsäure auf schwach saure Reaction

gebrachte ammoniakalische Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd fällte, den Niederschlag auswusch, ihn wieder löste und in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hineinfiltrirte, während die letztere dabei fortwährend umgerührt wurde. Der Niederschlag wurde noch einmal wieder gelöst und noch einmal durch Hineinfiltriren der Lösung in verdünnte Chlorwasserstoffsäure wieder erzeugt, dann auf einem vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschenen Filtrum gesammelt und ausgewaschen.

Man wird sich vielleicht bei der Wiederdarstellung der Substanz von vorne herein der Chlorwasserstoffsäure mit mehr Vortheil bedienen als der Essigsäure. Ich hatte nur die letztere vorgezogen, weil sie weniger dem Verdachte ausgesetzt war, dass sie das darzustellende Product noch weiter verändern könnte.

Ich kann über die Substanz noch Folgendes aussagen. Mit Kali erhitzt, gibt sie reichlich Ammoniak. Wird sie mit Salpeter und Kali geschmolzen, so lässt sich in der Schmelze Schwefelsäure nachweisen. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Ein getrocknetes Stück legte ich wieder befeuchtet auf blaues Lakmuspapier. Es brachte einen rothen Fleck hervor, während ein anderes, ebenso behandeltes Stück, am Boden eines engen Reagirglases in einer blassen Lösung von Eisenchlorid liegend, in seiner Umgebung keine tiefere Färbung hervorbrachte, also keine auf diesem Wege nachweisbare Essigsäure enthielt. Mir schien indessen diese Gegenprobe nicht genügend. Derselbe Gegenversuch wurde angestellt, als ich etwas mit Wasser und darauf mit Weingeist gewaschener und dann getrockneter Substanz in ein Reagirglas mit sehr verdünnter und mit sehr wenig Alkali angefärbter Lösung von käuflicher Rosolsäure geworfen hatte. Vom Boden her entfärbte sich die Rosolsäure. An den ersten zwei Tagen verbreitete sich die Entfärbung nach und nach über die ganze Flüssigkeit und dieselbe wurde gewechselt. Später trat zwar die Entfärbung an der Substanz ein, aber sie verbreitete sich äusserst langsam nach aufwärts. Dieselbe Erscheinung zeigte sich wieder beim Wechsel der Rosolsäurelösung. Ich erklärte mir dies folgendermassen: Die Rosolsäure war empfindlicher als die Eisenchloridlösung. Es waren wahrscheinlich noch sehr kleine Mengen von Essigsäure verhanden gewesen und

diese hatten bei der leichten Diffundirbarkeit der letzteren das rasche Fortschreiten der Entfärbung bedingt. Später, als die schwer diffundirbare Substanz allein in Wirkung trat, schritt dem entsprechend auch die Entfärbung langsamer fort.

Die Substanz, welche hier unter mehrmaligem Wechseln der schwach alkalisirten Rosolsäurelösung mehr als eine Woche lang gelegen hatte, wurde nach Abgiessen der Flüssigkeit auf blaues Lakmuspapier geworfen und röthete dasselbe. Sie neutralisirte also das Alkali desselben, wie zu erwarten war, nachdem sie das Alkali an sich gerissen hatte, an das die Rosolsäure gebunden war. Da sie in verdünnten Säuren schwer löslich, aber an Alkalien gebunden leicht löslich und dabei voraussichtlich nur eine schwache Säure war, so liess sich erwarten, dass auch schwächere Säuren sie aus ihren Lösungen ausfällen.

Beim Durchleiten von Kohlensäure erhielt ich keine Fällung, wohl aber durch eine heiss concentrirte Borsäurelösung. Anderseits löst sich die gewaschene, aber noch feuchte Säure in Boraxlösung auf. Eine Lösung von Salycylsäure bringt flockige Fällung hervor, wenn sie in hinreichender Menge hinzugefügt wird. Auch Tannin muss man in einiger Menge zusetzen, um einen Niederschlag zu erzielen.

Von der Fällung durch Essigsäure haben wir bereits gesprochen. Auch hier tritt der Niederschlag erst ein, wenn die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Durch Ferrocyankalium wird eine solche saure Lösung nicht gefällt. Die frisch vom Filtrum genommene wasserfeuchte Substanz löst sich, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schnell und unter Gasentwicklung auf. Beim sofortigen Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt ein Niederschlag auf.

In durch ihre Concentration schon trägflüssiger Phosphorsäure löst sich unsere Säure schon in der Kälte und zwar ohne Gasentwicklung. Wird mit Wasser verdünnt, so erfolgt ein flockiger Niederschlag. Dieser flockige Niederschlag gibt noch die früher erwähnte violette Färbung, wenn er mit Kali und einer sehr geringen Menge eines Kupferoxydsalzes versetzt wird.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie gleichfalls ohne Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag. Auch dieser

gab mit Kupfervitriollösung und Kali noch violette Färbung. Auch solche Chlorwasserstoffsäure von 1·14 spec. Gewichtes löst sie ziemlich schnell, wenn man erwärmt. Ich erhitzte die Lösung bis zum Sieden, dann liess ich auskühlen, fügte Kali bis zum Entstehen eines Niederschlages hinzu und filtrirte von diesem ab. Das noch saure Filtrat prüfte ich mit Chlorbarium, erhielt aber keinen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure löste sie bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls ohne Gasentwicklung auf. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein Niederschlag. Er war weniger flockig und spärlicher, liess aber auch noch die erwähnte Reaction deutlich erkennbar eintreten. Auch Eisessig löst unsere Säure auf. Man kann eine solche Lösung mit Wasser verdünnen, ohne dass ein Niederschlag entsteht; wenn man aber die Säure mit einem Alkali allmälig abstumpft, so entsteht ein solcher, und zwar begreiflicherweise zu einer Zeit, wo die Flüssigkeit noch sehr stark sauer ist.

Die Salze der schweren Metalle bringen in den neutralen oder schwach sauren Lösungen mehr oder weniger prompt Fällungen hervor. Die Kupferverbindung löst sich, wie ich schon mehrmals erwähnt habe, mit violetter Farbe in wässerigem Kali oder Natron. Dieselbe Reaction kommt bekanntlich dem Eiweiss zu, aber auch dem Leim, wie dies Humbert, der die Reaction auch am Eiweiss zuerst beschrieben zu haben scheint, schon im Jahre 1855 bemerkte.

Humbert fand die Farbe beim Leim etwas mehr bläulich als beim Eiweis; aber ich werde an einem anderen Orte Gelegenheit haben, zu zeigen, wie sehr die Tinte, ob etwas mehr röthlich, oder etwas mehr bläulich, bei dieser Reaction von Nebenumständen abhängt.

Alaunlösung bringt einen flockigen Niederschlag hervor, Magnesiumsulfat aber keinen.

Die beschriebene Säure scheint mir dadurch ein besonderes Interesse zu haben, dass sie in verhältnissmässig grosser Menge aus dem Eiweiss gewonnen wird und dabei demselben in ihren physikalischen Eigenschaften noch einigermassen ähnlich ist. Weder sie, noch ihre Verbindungen zeigen die geringste Neigung zu krystallisiren, ihre Lösungen diffundiren langsam und

halten den Schaum ähnlich wie Eiweisslösungen, wenn auch in geringerem Grade; wird sie aus denselben für sich oder als Metallverbindung gefällt, so erscheint der Niederschlag flockig wie ein Eiweissniederschlag. Endlich dreht sie die Polarisationsebene nach links.

Wenn ich trotz dieses Interesses darauf verzichte, sie weiter chemisch zu untersuchen, so geschieht es nur desshalb, weil ich glaube, hoffen zu dürfen, dass sich ein Chemiker von Fach dieser Arbeit unterziehen werde, die er sicher viel umsichtiger und vollständiger durchführen wird, als ich es thun könnte.

Berichtigung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Beim Aufarbeiten eines Restes der Substanz bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass dieselbe noch ein Gemenge war. Ich bin angenblicklich nicht in der Lage, die Eigenschaften des einen und des andern Bestandtheils zu erörtern. Es handelt sich hier nur darum, dass ich einen Irrthum, sobald ich zur Kenntniss desselben gekommen bin, berichtige.

Über eine Tetrahydrocinchoninsäure.

Von **Dr. H. Weidel.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Vor einigen Jahren[1] habe ich die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die, durch die Oxydation des Cinchonins gebildeten Säuren zu studiren begonnen. Ich habe damals aus Cinchomeronsäure eine stickstofffreie Säure erhalten, welche, wie ich später in Gemeinschaft mit Schmidt[2] nachwies, ein nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetztes Pyroproduct (Pyrocinchonsäure) liefert.

Das Weiterstudium dieser Reaction habe ich nun schon seit langer Zeit wieder aufgenommen und ich will im Folgenden die Entstehung einer neuen Verbindung aus der Cinchoninsäure beschreiben, weil ich durch Condensation derselben zu einer Reihe von Substanzen gelangt bin, die manches Verwandte mit den Chinaalkaloiden zeigen und ich mir für einige Zeit dieses Gebiet vorbehalten möchte.

Eine Anzahl von Versuchen, welche nothwendig waren, um die zweckmässigsten Reductionsmittel und die vortheilhaftesten Verhältnisse zu ermitteln, haben schliesslich zu folgendem Verfahren geführt:

Erhitzt man in einem geräumigen Kolben 20 Grm. Cinchoninsäure, der man circa 10 Grm. Zinnchlorür beigemengt hat, mit 28 Grm. Zinn und beiläufig 100 Grm. concentrirter Salzsäure, so findet eine lebhafte Einwirkung[3] statt. Die anfänglich farblose

1 Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1874, April-Heft.

2 Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1879, Mai-Heft.

3 Führt man die Reaction mit verdünnter HCl aus, so wird erst die Lösung intensiv violett (wie übermangansaures Kali) gefärbt, nach langem Kochen tritt dann Wiederentfärbung ein, aber die Ausbeute an der neuen Verbindung ist wesentlich schlechter, da ein grosser Theil in harzige Producte umgewandelt worden ist.

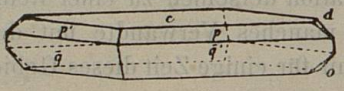
Lösung färbt sich hierbei orangegelb. Das Ende der Reaction, welches schon nach einigen Minuten eintritt, gibt sich durch Wiederentfärbung kund.

Wird nun der Überschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man nach dem Eindampfen der fast farblosen Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups (hiebei tritt unmerkliche Braunfärbung ein) schon nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung einer farblosen Krystallmasse, welche in einer violettbraunen Mutterlauge eingebettet ist, die durch Absaugen entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle in der Kälte erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels grosse farblose, stark glänzende, gut ausgebildete Krystalle, welche sich bei längerem Liegen an der Luft schwach röthlich färben.

Die krystallographische Bestimmung, welche Herr Dr. Brezina so freundlich war, auszuführen, ergab:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente (in roher Näherung) $a:b:c = 0{\cdot}9321 : 1 : 1{\cdot}9425$



$\beta = 90° 41'$

Formen $c(001)$ $d(012)$ $p(111)$ $q(\bar{1}11)$ Winkel:

	Flächen	Messung	Rechnung
$c\ d$	001 . 012	44° 9′	43° 12′
$c\ p$	001 . 111	70 13	70 16
$c\ q$	001 . $\bar{1}11$	71 6	71 13
$p\ q$	111 . $\bar{1}11$	87 18	87 11
$p\ q'$	111 . $11\bar{1}$	38 41	38 20
$p\ p'$	111 $1\bar{1}1$	79 49	79 45
$q\ q'$	$\bar{1}11$. $\bar{1}\bar{1}1$	80 20	80 20

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Optische Orientirung: Optische Axe in der Symmetrieebene, auf c eine Axe nach rückwärts $((19{\cdot}7°))Na$ in Glas, ρ nach vorne; positive stumpfe Bisectrix etwa $((60))Na$ in Glas, nach vorne geneigt.

Diese Verbindung, welche die salzsaure Verbindung des Reductionsproductes darstellt, ist sowohl in kaltem als warmem Wasser leicht löslich, auch Alkohol vermag sie aufzunehmen.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid anfänglich braungrün gefärbt, dann grün und entfärbt sich bei längerem Stehen vollständig.

Die Analyse der bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ergab:

I 0·3474 Grm. Substnnz ergaben 0·7141 Grm. Kohlensäure 0·1743 Grm. Wasser.

II 0·2411 Grm. Substanz gaben 0·1632 Grm Chlorsilber

III 0·2718 „ „ „ 16·1 *CC* Stickstoff bei 17·4° C. und 751·2 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	56·06	—	—
H	5·57	—	—
N	—	—	6.78
Cl	—	16·75	—

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_{11}NO_2+HCl$

	Berechnet	Gefunden
C	56·20	56·06
H	5·62	5·57
N	6·55	6·78
Cl	16·62	16·75

Die lufttrockene Substanz enthält $1^1/_2$ Mol. Wasser. 1·5569 Grm. Substanz gaben 0·1818 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{11}NO_2+HCl+1^1/_2H_2O$
H_2O	11·67	11·22

Die Substanz ist daher als die Salzsäure-Verbindung einer *Tetrahydrocinchoninsäure* anzusprechen, welche nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Cinchonin-säure}}+2Sn+4HCl = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_2}_{\text{Tetrahydrocin-choninsäure}}+2SnCl_2$$

aus der Cinchoninsäure hervorgeht.

Platindoppelverbindung. Wird zu der wässerigen Lösung der beschriebenen Verbindung, welche mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, Platinchlorid hinzugebracht, so scheidet sich ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches zu Krusten verwachsen ist, aus, das eine dunkelgelbe Farbe besitzt.

Die Platin-Bestimmung der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0·6387 Grm. Substanz gab 0·1624 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$2(C_{10}H_{11}NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt	25·42	25·75.

Die Tetrahydrocinchoninsäure selbst habe ich bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten können, so dass sie zur Analyse tauglich gewesen wäre, da sich die von der Salzsäure durch Silberoxyd befreiten Lösungen beim Abdampfen dunkel färben.

Wird die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure mit einem Überschusse von Ätzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein öliges Product, welches nach der Analyse ein Tetrahydrochinolin zu sein scheint.

Das wichtigste und bemerkenswertheste Verhalten jedoch zeigt die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure gegenüber wasserentziehenden Substanzen, wodurch unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung basische Producte erzielt werden, welche nach den Analysen C_{19} zu enthalten scheinen und mit den Chinaalkaloiden manche Ähnlichkeiten zeigen. Das Studium dieser Producte, welches in Bälde zu einem Abschlusse gebracht werden dürfte, behalte ich mir vor.

Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers.

Von Dr. **J. M. Eder** und Hauptmann **G. Pizzighelli.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Über die Natur des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber, und sein Verhalten gegen chemische Entwickler, liegen nur sehr spärliche und widersprechende Angaben vor.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber, untersuchte zwar das Chlorsilber auch, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt:[1] „Chlorsilber-Collodion mit alkalischem Entwickler (Pyragollol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte"; fügt aber selbst hinzu, dass er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher diese Versuche wiederholte,[2] konnte keine Spur eines latenten Lichtbildes auf Chlorsilber erhalten.

Berkeley, welcher sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigte,[3] erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, keine entscheidenden Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass er mit Hydrosulfiten als Entwickler operirte.

Dieser Theil der Photochemie des Chlorsilbers war also so gut wie unbekannt; wir gingen desshalb an die Lösung folgender Fragen:

1. In welcher Weise ist lichtempfindliches, zur chemischen Entwicklung taugliches Chlorsilber herzustellen?
2. Welche Eigenschaften zeigt das auf Chlorsilber enstandene latente Lichtbild im Allgemeinen?
3. Welche Agentien eignen sich am besten zur chemichen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber?

---

[1] Photogr. Archiv 1867. pag. 41. (Aus den Photogr. News.)

[2] British Journal 1871. pag. 379.

[3] British Journal 1877. pag. 202. — Photogr. News 1880. pag. 233.

Mit der Lösung dieser Frage war zugleich ein anderes Ziel zu erreichen, nämlich: Die Herstellung von Photogrammen auf Chlorsilber mit chemischer Entwicklung — die Realisirung eines neuen Principes der Photographie.

Nachdem wir unsere Untersuchungen zu einem günstigen Abschlusse gebracht haben, legen wir die wesentlichen Resultate derselben hiemit vor.

I. Über das Verhalten des auf verschiedene Weise erzeugten Chlorsilbers gegen Licht und chemische Entwickler im Allgemeinen.

Homogene Chlorsilberschichten lassen sich nur dadurch erhalten, dass man das Chlorsilber in einem Bindemittel zu einer Emulsion vertheilt und derartige Emulsionen zur Präparation von lichtempfindlichen Schichten verwendet.

Das Chlorsilber verhält sich sehr verschieden, je nachdem es in einer indifferenten Substanz, wie Pyroxylin, oder in einer leicht oxydirbaren (chlorabsorbirenden) Substanz, wie Gelatine, vertheilt ist. Von nicht minder grossem Einflusse erweist sich der Umstand, ob das Chlorsilber mittelst überschüssigen Chlorides oder überschüssigen Silbernitrates dargestellt wurde.

1. Chlorsilber in einer indifferenten Substanz (Pyroxylin) vertheilt.

Die zu unseren Versuchen benützte Chlorsilber-Collodion-Emulsion wurde dargestellt durch Versetzen einer ätheralkoholischen Lösung von reiner Collodionwolle mit Chlormagnesium und allmähligen Zusatze von Silbernitrat.[1] Zur Entfernung der löslichen Salze wurde die Emulsion mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und wieder in Ätheralkohol gelöst; nach viermaligem Fällen und Wiederauflösen benützten wir sie zu unseren Versuchen.

---

[1] Als nähere Vorschrift zur Darstellung von Chlorsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Chloride kann man benützen:

Alkohol Äther (1 : 1) 100 Cub.-Cent., Chlormagnesium 2·0 Grm., Pyroxylin 2 Grm., Silbernitrat 4·4 Grm.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichte stellten wir in den meisten Fällen dadurch fest, dass wir dünne damit überzogene Glasstreifen unter der Skala eines Vogel'schen Photometers belichteten; zunächst verglichen wir das bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrate erzeugte, dann gewaschene Chlorsilber, mit dem bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid dargestellten. Es ergab sich, dass das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte Chlorsilber sich im Lichte ein wenig rascher färbte, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte.[1] Wurde diese Schichte der Einwirkung eines chemischen Entwicklers (siehe unten) unterworfen, so fand eine durchgreifende Reduction, nicht nur jener Stellen statt, an welchen das Chlorsilber sichtlich dunkler gefärbt worden war, sondern die Reduction erstreckte sich um 5—10° des Photometers weiter; es steht somit ausser Zweifel, dass hier eine Entwicklung des latenten Lichtbildes stattfand.

Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte Chlorsilber war in Combination mit einem chemischen Entwickler lichtempfindlicher, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte, erlitt jedoch leicht eine unregelmässige Reduction, indem auch die nicht vom Lichte getroffenen Stellen reducirt wurden. War jedoch das Chlorsilber mit überschüssigem Chlorid dargestellt und demselben dann eine leicht oxydable organische Substanz (Tannin, Gallussäure, Morphinacetat etc.) beigemengt, so erreichte sie nicht nur die Lichtempfindlichkeit des mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Chlorsilbers völlig, sondern es übertraf das letztere sogar noch weit bezüglich der Regelmässigkeit, womit das latente Lichtbild durch den Entwickler reducirt wurde. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass die chemische Entwicklung des latenten Bildes auf Chlorsilber weitaus besser und regelmässiger erfolgt, wenn Silbernitrat nicht einmal in Spuren zugegen ist.

---

[1] Dies stimmt mit den Angaben Monckhoven's (Photographie Notes, August. 1862, auch Poggendorff. Annal. Bd. 195. pag. 502) und H. W. Vogel's (Poggendorff Annal. Bd. 195. pag. 502) überein.

Untersuchungen über das Stuppfett.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt** und **M. v. Schmidt.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Bekanntlich findet sich bei der hüttenmännischen Verarbeitung der Quecksilbererze in den Condensationskammern ausser dem metallischen Quecksilber ein Nebenproduct, der „Stupp", welcher selbst bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchung [1] gewesen, und in welchem ein neuer Kohlenwasserstoff, das Idryl von dem Einen von uns entdeckt worden ist.

Der Stupp enthält noch grosse Quantitäten Quecksilber, welches zum Theil durch mechanische Behandlung daraus gewonnen wird; immerhin bleiben auch nach dieser noch 15—20 Procent davon zurück. Dieses Product wird nun zur weiteren Ausbeutung des Quecksilbers nochmals in die Muffelöfen zurückgebracht. Es finden sich dann in den Condensationsräumen ausser Quecksilber und staubförmigem Stupp auch Klumpen einer zähen, schmierigen Masse, welche den Namen „Stuppfett" führt.

Diese Details, welche der Eine von uns aus einem Vortrage des k. k. Ministerialrathes v. Friese erfuhr, als er bereits grosse Quantitäten von Stupp zur Darstellung von Idryl in Angriff genommen hatte, veranlassten denselben, seine Aufmerksamkeit diesem Materiale zuzuwenden, weil es wegen seines geringen Quecksilbergehaltes, zum mindesten ein bequemeres Arbeiten in Aussicht stellte. Die k. k. Bergdirection in Idria, welche demselben schon wiederholt in der liebenswürdigsten Weise entgegengekommen ist, hat seinem Wunsche um Überlassung von Stuppfett durch Übersendung von 32 Kilogramm dieses interessanten Productes entsprochen, wofür ihr hiemit der aufrichtigste Dank gesagt wird.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissenschaften LXXVI. II. Abth. Juli-Heft.

Schon nach oberflächlicher Untersuchung war zu entnehmen, dass der Stupp und das Stuppfett sich nicht nur durch die Menge der beigemengten anorganischen Stoffe unterscheiden, sondern dass auch die organischen Bestandtheile in diesen beiden, einander so nahestehenden Materialien, theilweise wenigstens, verschieden wären. Wir haben uns daher entschlossen, das Stuppfett einer gründlichen systematischen Untersuchung zu unterziehen, in der Hoffnung, vielleicht auch in diesem zu neuen Körpern zu gelangen.

Das Product, wie es uns aus Idria zukam, bestand aus schweren Klumpen von nicht genau definirbarer, bei einzelnen Stücken mehr gelber, bald auch grünlicher, bei wenigen bräunlicher Farbe. Alle hatten aber eine deutliche krystallinische Beschaffenheit und waren durch die ganze Masse von einem zähen Öle durchsetzt, dessen Quantität übrigens nicht so gross war, dass es etwa durch mechanische Mittel von dem krystallinischen Theile hätte getrennt werden können.

Beim Berühren fühlte sich die Masse fettig an und hinterliess auch auf Papier gebracht, einen durchscheinenden Fleck. Auf dem Platinbleche brannte sie unter starkem Russen mit Hinterlassung von nur sehr geringen Mengen fixen Rückstandes. Metallisches Quecksilber war mit freiem Auge in derselben nicht zu entdecken und auch beim Auflösen in Lösungsmitteln blieb ein nur geringer unlöslicher, schwarzer, pulveriger Rückstand, in dem Quecksilberkügelchen nicht zu unterscheiden waren.

Nachdem, wie bereits erwähnt, bei Verarbeitung des Stuppfettes neben dem zunächst in Aussicht genommenen Zwecke der Reindarstellung von Pyren und Idryl in grösseren Quantitäten, auch die Zusammensetzung desselben ermittelt werden sollte, haben wir, um auch die Auffindung von eventuell in sehr geringer Menge vorhandenen Verbindungen zu ermöglichen, die Bearbeitung des ganzen zur Verfügung stehenden Quantums unternommen. Wie aus Nachstehendem ersichtlich ist, wäre es auch thatsächlich kaum möglich gewesen, den einen oder anderen der aufgefundenen Stoffe bei Anwendung kleinerer Mengen an Untersuchungsmateriale von den übrigen zu trennen, nachdem von denselben in den 32 Kgrm. nur 1—2 Grm. enthalten waren.

Die erste rohe Trennung wurde dadurch ausgeführt, dass das Stuppfett mit zur vollständigen Lösung ungenügender Menge

Alkohols in Portionen zu 2 Kgrm. gekocht wurde. Das Unlösliche blieb im Kolben als schwarze, flüssige Masse zurück, von welcher die heisse, alkoholische Flüssigkeit abgegossen wurde. Dieser schwarze, geschmolzene, schwerlösliche Theil erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, körnig krystallinischen Substanz, die wir als Fraction *A* bezeichnen.

Aus dem heiss abgegossenen Alkohol scheidet sich beim Kochen sehr bald eine bedeutende Quantität hellgelb gefärbter, krystallinischer Körner aus, die als Fraction *B* besprochen werden sollen, und welche weitaus die Hauptmenge des Materials ausmachen. Der von diesem abfiltrirte Alkohol wurde vollständig abdestillirt, der Rückstand enthält die Gesammtmenge der öligen Stuppfettbestandtheile als braune, dicke Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen noch ziemlich bedeutende Quantitäten gelber, krystallinischer Massen abscheiden, die durch Filtration an der Luftpumpe von dem Öle getrennt werden konnten. Zur vollständigen Entfernung des Öles wurde das Feste mit kaltem Alkohol in einer Reibschale verrieben, dieser abfiltrirt und das nach dem Abdestilliren rückständige Öl mit der Hauptmenge vereinigt.

Der etwa 4 Klgrm. betragende krystallinische Theil stellte sich als identisch mit *B* heraus, und wurde ganz so verarbeitet, wie bei Besprechung dieser Fraction beschrieben werden wird; den flüssigen Theil bezeichnen wir mit *C*.

Untersuchung der Fraction *A*.

Bei anhaltender Behandlung der schwarzen, krystallinischen Masse mit kochendem Alkohol ging ein bedeutender Antheil in Lösung, die alkoholische Flüssigkeit setzt beim Erkalten gelbe Krystalle ab, von denen noch mehr beim Abziehen des Alkohols erhalten werden; diese Krystallisationen wurden ganz so behandelt, wie dies später von Fraction *B* beschrieben werden soll, und zeigten sich mit dieser auch in Bezug auf ihre qualitative Zusammensetzung identisch; es soll also, trotzdem die Trennung mit denselben durchgeführt wurde, hier nicht weiter davon die Rede sein. Der vom Alkohol nicht aufgenommene Antheil stellte eine schwarze, zähflüssige Schmiere dar, welche nun mit siedendem Benzol erschöpfend behandelt wurde. Ungelöst blieb ein

schwarzes Pulver, welches nichts Organisches mehr enthielt, und dem Quecksilberkügelchen in geringer Menge beigemischt waren.

Das Gewicht dieser gesammten, von 32 Klgrm. Stuppfett stammenden mineralischen Bestandtheile betrug 150 Grm. Die Zusammensetzung derselben wurde durch die qualitative Analyse ermittelt.

In Säuren löslicher Antheil:

Quecksilber (theils regulinisch, theils in Form von Schwefelquecksilber), Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia.

In Säuren unlöslicher Theil:

(2·29% des Gesammtrückstandes) Gyps und Thon.

Der Gehalt an Quecksilber (regulinisch und in Form von Schwefelquecksilber) betrug Hg=76·35% des mineralischen Rückstandes.

Der niedere Procentsatz an mineralischen Stoffen, von welchen metallisches Quecksilber nur einen kleinen Bruchtheil ausmacht, dürfte die weitere hüttenmännische Verarbeitung des Stuppfettes auf Quecksilber kaum zu einer lohnenden machen.

Von der Lösung in Benzol wurde letzteres abdestillirt, wobei eine dunkelgefärbte Krystallmasse hinterblieb, aus welcher durch wiederholtes Auskochen mit grossen Mengen absoluten Alkohols ein gut krystallisirender Kohlenwasserstoff extrahirt werden konnte, während eine theerige Masse ungelöst blieb, welche um so weniger weiter berücksichtigt wurde, als ihre Menge eine geringe war.

Der so gewonnene rohe Kohlenwasserstoff wurde durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff, Umkrystallisiren aus Benzol und schliesslich durch Sublimation gereinigt.

Der Schmelzpunkt der weissen Blättchen lag bei 248° und konnte durch weitere Krystallisation oder Sublimation nicht höher erhalten werden. Die Analyse führte zur Formel $C_{18}H_{12}$.

0·2000 Grm. Substanz gaben 0·6940 Grm. Kohlensäure und 0·0965 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
C	94·64	94·73
H	5·36	5·27

Auch die Dampfdichte, nach V. Meyer im Bleibade ausgeführt, wies auf dieselbe Molecularformel hin.

0·0835 Grm. Substanz lieferten bei $t=21·5°$ und $B=766·7$ Mm.: $V=9·5$; woraus sich ableitet:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}$
D....	7·54	7·89

Bei Oxydation einer kleinen Quantität dieses Kohlenwasserstoffes entstand ein rothes Oxydationsproduct, welches die für Chrysochinon charakteristische kornblumenblaue Färbung seiner Lösung in concentrirter SO_4H_2 lieferte, so dass wir wohl berechtigt sind, diesen Kohlenwasserstoff als Chrysen anzusprechen, wofür auch die analytischen Daten sprechen.

Im Stupp hat seinerzeit [1] der Eine von uns einen hochschmelzenden Kohlenwasserstoff aufgefunden, dessen procentische Zusammensetzung ebenfalls mit jener des Chrysens zusammenfiel. Damals ausgeführte Versuche, dessen Dampfdichte zu bestimmen, misslangen in Folge Zersetzung der Substanz; auch war der Schmelzpunkt höher liegend bei 254° beobachtet worden.

Es konnte daher nicht entschieden werden, ob der damals aufgefundene Körper Chrysen war.

Wir sind jetzt geneigt, diese Frage dahin zu entscheiden, dass der seinerzeit im Stupp gefundene Körper von Chrysen verschieden gewesen sei. Unmittelbar nach dem Erscheinen der ersten Arbeit über Idryl gelang es nämlich Knecht [2] anstandslos nach V. Meyer's Methode im Schwefeldampf unter Anwendung Wood'scher Legirung die Dampfdichte des Chrysens zu bestimmen, bei welcher Operation der bei 254° schmelzende Kohlenwasserstoff aus Stupp bei mehreren Versuchen Resultate lieferte, die eine stattgefundene Zersetzung ausser allen Zweifel stellten. Auch nach der Luftverdrängungsmethode lässt sich die Dichte des Chrysens leicht bestimmen, wie dies schon früher V. Meyer, [3] neuerdings wir nachgewiesen haben.

Bemerkenswerth ist übrigens, dass wir einen Körper, dem die an dem Kohlenwasserstoff aus Stupp beobachteten Eigenschaften zukämen, im Stuppfett nicht aufgefunden haben, trotzdem wir um so viel grössere Quantitäten des letzteren verarbeitet haben. Der Grund hiefür liegt wahrscheinlich darin, dass

[1] L. c.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2073.

[3] Ebendaselbst. XI. pag. 2259.

die geringe Menge dieses im Stupp vorkommenden Kohlenwasserstoffs bei der hohen Temperatur, der er bei der nochmaligen Verarbeitung des Stupp im Muffelofen ausgesetzt wird, zerfällt.

Untersuchung der Fraction *B*.

Dieses Kohlenwasserstoffgemenge entsprach, wie aus Folgendem ersichtlich, im Wesentlichen der Natur und dem Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile nach, jenen Stuppextracten, welche bereits vor längerer Zeit von dem Einen von uns untersucht worden sind. Die Trennungsmethode war wie die damals angewandte auf die verschiedene Löslichkeit der Pikrinsäureverbindungen in Alkohol beruhend.

Wir beschränken uns auf die Angabe, dass wir dieses Gemenge in Portionen à 1 Klgrm. in siedendem Alkohol auflösten, und diese Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von je 1·2 Klgrm. Pikrinsäure, ebenfalls in der Siedehitze, zusammenbrachten, den sofort ausgeschiedenen Niederschlag durch Filtration durch grobe Leinwand und Pressen in einer Schraubenpresse von der Flüssigkeit trennten, aus welcher sich inzwischen wieder Pikrinsäureverbindungen abschieden, die wieder abfiltrirt wurden, und dies so lange fortsetzten, bis sich die Flüssigkeit ganz abgekühlt hatte und nichts mehr absetzte. Es wurde dann etwa die Hälfte des Alkohols abdestillirt, das nach dem Abkühlen Auskrystallisirende wieder entfernt, und je zwei Filtrate von zwei Portionen dann vereinigt, von denen wieder die Hälfte des Alkohols abdestillirt wurde. In dieser Weise wurde mit der ganzen Masse verfahren und aus jeder Portion 4—5 Fractionen von Pikrinsäureverbindungen erhalten, deren Schmelzpunkt um so höher lag, je schwerer löslich dieselben waren. Die Verbindungen von gleichem Schmelzpunkt wurden immer vereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt bis die Temperatur, bei welcher Schmelzung eintrat, sich nicht mehr änderte.

Diese in wenigen Zeilen beschriebene Trennung war eine ungemein zeitraubende und mühevolle Arbeit. Wir haben weit über tausend Fractionen in Händen gehabt und auf ihre Schmelztemperatur untersucht. Wir können auch nicht unterlassen, an dieser Stelle zu erwähnen, dass wir in diesem Theile der Untersuchung, welcher auch noch die weitere Unannehmlichkeit

mit sich brachte, dass wir durch viele Monate mit grossen Quantitäten Pikrinsäure operiren mussten, mit anerkennenswerthem Eifer durch Herrn Stud. chem. V. Tedeschi unterstützt wurden.

Es wurden schliesslich drei reine Pikrinsäureverbindungen erhalten, welche durch Ammoniak zerlegt wurden; die dadurch erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden einer weiteren Reinigung behufs Analyse unterzogen.

Die schwerstlösliche Pikrinsäureverbindung hatte den der Pyrenverbindung eigenthümlichen Schmelzpunkt 222°; der aus derselben durch Kochen mit Ammoniak leicht zu erhaltende Kohlenwasserstoff hatte als Rohproduct den Schmelzpunkt 146°, wie er seinerzeit von dem Einen von uns für Pyren beobachtet worden ist. Inzwischen fanden Fittig und Hintz,[1] dass dieses höher (bei 148 bis 149°) schmelze, und wir können dies nach unseren neuen Bestimmungen des aus grossen Quantitäten Alkohols umkrystallisirten und sublimirten Pyrens nicht nur bestätigen, sondern anführen, dass er bei 149 bis 150° liege.

Bei der Analyse gaben:

0·1760 Grm. Substanz 0·6120 Grm. Kohlensäure und 0·0811 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}$
C	94·83	95·05
H	5·12	4·95

Die zweite isolirte Pikrinsäureverbindung verflüssigte sich bei 185°, der ihr zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff bei 110°. Er hatte, aus Alkohol umkrystallisirt, die dem Idryl eigenthümliche Krystallform, schöne, lange Nadeln. Auch seine Zusammensetzung entsprach jener für diesen Kohlenwasserstoff von dem Einen von uns ermittelten.

0·3082 Grm. Substanz gaben 1·0679 Grm. Kohlensäure und 0·1387 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}$
C	94·50	90·73
H	5·00	5·27

[1] Ber. d. d. chem. Ges. X. pag. 2143.

Als dritte reine Verbindung wurde eine bei 144° schmelzende erhalten, deren Kohlenwasserstoff nahezu die Hälfte des ganzen Stuppfettes betrug. Dieser schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 100° und hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phenanthrens.

0·2376 Grm. Substanz gaben 0·8202 Grm. Kohlensäure und 0·1233 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·15	94·38
H	5·77	5.62

Den unterhalb 144° schmelzenden Pikrinsäureverbindungen waren, wenn auch in geringer Menge, weisse Blättchen von mit Pikrinsäure nicht verbundenen Kohlenwasserstoffen beigemengt; auch haftete, namentlich den leichter löslichen, deutlich Diphenylgeruch an, die allerletzten Fraktionen enthielten überdies auch noch flüssige Bestandtheile, welche sich aus dem ganzen Materiale hier angesammelt hatten, und welche ihnen eine etwas schmierige Consistenz verliehen.

Es wurden diese Fractionen zunächst unter Zusatz von noch etwas Pikrinsäure mit zur Lösung genügenden Mengen Alkohols aufgekocht, worauf der Schmelzpunkt des zuerst beim Abkühlen herausfallenden, auf die Gegenwart der zuletzt besprochenen Kohlenwasserstoffe schliessen liess. Die so successive gewonnenen Partien wurden mit jenen von gleichem Schmelzpunkt aus der Hauptmasse von *B* vereinigt. Immerhin blieb noch eine nicht unbeträchtliche Quantität von Pikrinsäureverbindungen, deren Schmelzpunkt zwischen 87° und 120° lag, und welche durch Krystallisation nicht reiner zu werden schienen, ausserdem noch leichter schmelzbare, schmierige Antheile, welche weiter unten besprochen werden sollen. Sie wurden daher mit Ammoniak zerlegt und die Kohlenwasserstoffe für sich destillirt.

Beim Versuch, jetzt wieder Pikrate daraus darzustellen, zeigte sich, dass dieselben sich beim Umkrystallisiren leicht zerlegen. Es gelang hingegen durch Pressen der Kohlenwasserstoffe zwischen Fliesspapier und öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, bei 210° schmelzende Blättchen zu isoliren,

welche nach einmaliger Sublimation bei 213° flüssig wurden. Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand ein bei 270° schmelzendes Chinon, welches durch SO_4H_2 in eine Sulfosäure umgewandelt wurde, deren Kalischmelze die alizarinblaue Färbung hatte.

Es war dieser Kohlenwasserstoff also, wie auch dessen Analyse beweist, Anthracen.

0·1435 Grm. Substanz gaben 0·4956 Grm. Kohlensäure und 0·0748 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94·19	94·38
H	5·79	5·62

Die Mutterlaugen enthielten noch Phenanthren und Diphenyl, welches an seinem Geruche erkannt wurde. Diese kleine Quantität wurde mit dem oben erwähnten leichtest löslichen, etwas schmierigen und dunkel gefärbten Antheile der Fraction *B* vereinigt und das Ganze in einer grossen Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Es geschah dies in der Erwartung, dass auf diese Weise das sich mit Pikrinsäure nicht verbindende Diphenyl zum grössten Theile übergetrieben werden könne, bevor die Pikrinsäureverbindungen der anderen Kohlenwasserstoffe durch die Wasserdämpfe zersetzt würden. Es gelang in der That, so eine kleine Quantität Diphenyl zu erhalten, welche mit jener vereinigt wurde, die später aus dem flüssigen Antheil des Stuppfettes abgesondert wurde.

Die in der Retorte zurückbleibende, beinahe schwarze Masse wurde nun mit Ammoniak versetzt und abermals mit gespanntem Wasserdampf destillirt, was hiebei überging, wurde als Phenanthren erkannt. Der Retortenrückstand wurde von der wässerigen Lösung abgehoben und für sich destillirt. Das Destillat wurde abermals mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung aufgekocht. Es schied sich aus der Lösung neben festen Pikrinsäureverbindungen ein rothes Öl aus, welches durch Absaugen entfernt wurde, die Pikrinsäureverbindungen wurden scharf gepresst, wiederholt umkrystallisirt und lieferten, so behandelt, nach dem Zerlegen mit Ammoniak eine weitere Menge Phenanthren.

Das rothe Öl wurde ebenfalls durch Ammoniak von Pikrinsäure befreit. Es erstarrt nach einiger Zeit zum Theile; das Flüssige wurde mit der Hauptmasse der flüssigen Producte vereinigt, während das Feste nach entsprechender Reinigung die Eigenschaften des Anthracens hatte.

Untersuchung des flüssigen Theiles *C*.

Dieser 7—8 Liter betragende Theil, ein braunes, dickflüssiges Öl, wurde zunächst aus einer grossen Kupferretorte destillirt. Die Flüssigkeit fängt bei 200° an überzugehen. Das erste Destillat (α), welches in dem Intervall 200—260° übergeht, erstarrt grösstentheils nach dem Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse; von 260—300° geht ein hellgelbes Öl (β) über, welches erst nach längerem Stehen bei Winterkälte eine geringe Menge krystallinischer Körner ausscheidet; von 300 bis 350° erhält man wieder zum grössten Theile krystallinisches Destillat (γ), und über der Thermometergrenze destillirt, ein theilweise erstarrendes, gelb gefärbtes Öl (δ), während in der Retorte eine relativ geringe Menge schwarzen, pechartigen Rückstandes zurückbleibt, der nicht weiter berücksichtigt wurde.

Diese Destillate waren in Schalen aufgefangen worden, welche über Nacht bei Winterkälte in Schnee gekühlt blieben, um möglichst viel der in den Ölen aufgelösten festen Substanzen zur Ausscheidung zu bringen. Diese wurden dann möglichst rasch durch eine Saugpumpe vom Flüssigen getrennt und zwischen Fliesspapier in einer Schraubenpresse gepresst. Diejenigen der erhaltenen Öle, deren Siedepunkt unter 360° lag, wurden vereinigt, für sich nochmal destillirt, wobei wieder Destillate erhalten wurden, welche theilweise erstarrten; das Feste wurde abermals durch Filtration vom Flüssigen getrennt und mit den correspondirenden Fractionen der ersten Destillation vereinigt; diese Behandlung wurde sehr häufig wiederholt, bis das gesammte noch flüssige Product, soferne es unter 360° überging, nur mehr etwas über 300 Kubikcentimeter betrug.

Die aus den Fractionen (α) isolirten Krystalle wurden geschmolzen und nach dem Erstarren nochmals gepresst, wobei wieder etwas Flüssiges erhalten wurde, welches mit der Hauptmasse vereinigt wurde. Der Presskuchen, zweimal aus Alkohol

umkrystallisirt, wonach der Schmelzpunkt constant bei 79° blieb. Dieser, sowie Geruch und Aussehen, leichte Sublimirbarkeit und der Schmelzpunkt der beim Vermischen gesättigter alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung entstehenden gelben Nadeln der Pikrinsäureverbinbung (149°), liessen diesen Kohlenwasserstoff leicht als Naphtalin erkennen. Hiemit stimmen auch die analytischen Beobachtungen.

0·2577 Grm. Substanz gaben 0·8875 Grm. Kohlensäure und 0·1561 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
C	93·90	93·75
H	6·74	6·25

Die Dampfdichte wurde nach der Quecksilberverdrängungsmethode bestimmt.

Angewandte Substanz	= 0·0520
Angewandtes Quecksilber	= 1008·5
Ausgeflossenes Quecksilber	= 255·4
Anfangstemperatur des Quecksilbers	= 21°
Temperatur des Bades	= 246°
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	= 102 Mm.
Barometerstand	= 757 Mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8$
D =	4·33	4·43

β. Die aus diesen Destillaten (260—300°) erhaltenen festen Substanzen hatten deutlichen Diphenylgeruch, waren aber leicht als nicht rein zu erkennen, nachdem sie theilweise Pikrinsäureverbindungen lieferten, die der fractionirten Krystallisation unterworfen, Producte gaben, von denen die schwerstlöslichen bei 140°, die leichtest löslichen bei 100° schmolzen. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation, Absublimiren des Diphenyls am Wasserbade auf grossen Uhrgläsern und unter Trichtern konnte einerseits Diphenyl als Sublimat, andererseits reine Naphtalinpikrinsäure (Schmelzpunkt 149°) erhalten werden. Ausserdem wurde noch eine bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändernde Substanz erhalten, welche bei 93°

flüssig wurde und citronengelbe, compacte Krystalle darstellte. Die Fractionen, deren Schmelzpunkte zwischen 90° und 149° lagen, wurden vorläufig bei Seite gestellt und später mit correspondirenden des flüssigen Theiles von β vereinigt.

Aus den Mutterlaugen wurden noch grössere Mengen Diphenyls durch entsprechende Behandlung rein erhalten. Schmelzpunkt 70°.

0·2438 Grm. Substanz gaben 0·8345 Grm. Kohlensäure und 0·1468 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C	93·39	93·51
H	6·69	6·49

Die von den krystallinischen Ausscheidungen von β getrennten Öle wurden nun einer systematischen, fractionirten Destillation unterworfen, und hiebei die Vorlage jedesmal gewechselt, wenn das Thermometer um 5 Grade gestiegen war. Der erste Tropfen ging bei 220° über. Das über 300° bis 350° Destillirende wurde mit (γ), die geringe Quantität des Rückstandes mit (δ) vereinigt. Beim Abkühlen war in jedem Destillat eine mehr oder weniger bedeutende Menge erstarrt. Es wurde nun das Feste überall entfernt und das Flüssige jeder Fraction, von der niedersten anfangend, wieder fractionirt, wobei wieder theilweise erstarrende Destillate übergingen. Als diese Operation etwa 30mal wiederholt wurde, war die Quantität des Flüssigen auf ein sehr geringes Quantum reducirt. Ein längeres Stehenbleiben des Thermometers war nie beobachtet worden, die Temperatur stieg bei jeder Destillation beinahe stetig. Bei Prüfung der Destillate stellte sich heraus, dass auch eine vollständige Trennung der hier vorhandenen Substanzen nicht durchgeführt sei, und es wurde daher abermals zur weiteren Reinigung die Darstellung der Pikrinsäureverbindung unternommen.

Es wurden die aus β erhaltenen 43 festen und flüssigen Fractionen einzeln in Alkohol aufgelöst und mit der entsprechenden Menge heisser, alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt. Aus den ersten festen Fractionen (220—245°) konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren leicht Naphtalinpikrinsäure identificirt

werden, während noch leichter schmelzbare Krystallisationen mit solchen von gleichem Schmelzpunkt aus höher siedenden Partien vereinigt wurden. Die festen Fractionen von 245—260° ergaben hauptsächlich Diphenyl, welches nach bereits oben beschriebener Art gereinigt wurde; in dem bei 260 - 280° Übergegangenen wurde in grösserer Menge jene auch schon erwähnte Verbindung vom Schmelzpunkt 93° vorherrschend neben wenig Diphenyl gefunden.

Die kleine Menge, welche zwischen 280—300° übergegangen war, ergab etwas Phenanthrenpikrinsäure und Diphenyl, welches am Geruche erkannt werden konnte, überdies noch wenig von dem bei 94° schmelzenden Körper und eine kleine Quantität einer Pikrinsäureverbindung, welche constant bei 156° schmolz.

Überblicken wir die Ergebnisse der Behandlung mit Pikrinsäure bei dem Flüssigen, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

Die am leichtesten flüchtigen Fractionen 220—245° gaben jede beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung, selbst wenn diese siedend und verdünnt waren, sofort einen sehr hellgelben pulverigen Niederschlag, welcher sich durch seine ungemein grosse Schwerlöslichkeit in Alkohol und seine äusseren Eigenschaften, von allen anderen bisher vorgekommenen Pikrinsäurefällungen unterschied. Da der Schmelzpunkt aller dieser Niederschläge nahezu derselbe, um 190° liegend, war, wurden diese vereinigt aus Benzol umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt der in hellgelben, feinen Nadeln anschiessenden Substanz auf 194° stieg. Aus den Filtraten gewinnt man Nadeln von bei 130° bis 150° schmelzenden Verbindungen, aus denen durch sehr häufiges Umkrystallisiren Substanzen von constantem Schmelzpunkt in geringer Menge isolirt wurden, und zwar eine bei 149° (Naphtalinpikrinsäure), eine zweite bei 119° und eine bei 99° schmelzende.

Aus den zwischen 246° und 300° siedenden flüssigen Partien wurden wieder kleine Quantitäten von allen in der niederer siedenden Fraction gefundenen Substanzen durch sehr häufige fractionirte Krystallisation abgeschieden, mit Ausnahme jener bei 194° schmelzenden. Überdies war hier Naphtalinpikrinsäure in sehr geringer Menge vorhanden.

Ausser jenen bereits besprochenen Substanzen sind demnach in der Fraction β des flüssigen Antheiles noch eine Reihe von Substanzen gefunden worden, deren Natur erst zu ermitteln war, und zwar:

1. Gelbe, in derben Krystallen auftretende Pikrinsäureverbindungen vom Schmelzpunkt 93°.
2. In orangerothen Nadeln auftretende, bei 156° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
3. Schwerlösliche, in hellgelben Nadeln aus Benzol erhaltene, bei 194° schmelzende Pikrinsäureverbindung.
4. Gelbe, bei 119° und
5. Gelbe, bei 99° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung.

1. Die gesammten bei 93° schmelzenden Fractionen wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunct auf 94° stieg. Bei weiterer Krystallisation blieb er unverändert und die successive herausfallenden Krystalle wurden sämmtlich bei derselben Temperatur flüssig, so dass der Körper als vollkommen rein angesehen werden konnte.

Die Pikrinsäureverbindung wurde nun mit Ammoniak zerlegt, mit heissem Wasser, unter welchem die abgeschiedene Verbindung schmilzt, wiederholt gewaschen und destillirt; es ging das Ganze bei 280—283° (uncorrigirt, über. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Substanz grosse, weisse Blättchen von angenehm aromatischem, an Diphenyl erinnernden Geruche dar, die bei 80—81° schmelzen. Dieser Körper, welchen wir für einen Kohlenwasserstoff hielten, gab bei der Analyse Zahlen, welche bewiesen, dass er Sauerstoff enthält.

I. 0·2031 Grm. Substanz gaben 0·6350 Grm. Kohlensäure und 0·0900 Grm. Wasser.

II. 0·2597 Grm. Substanz gaben 0·8131 Grm. Kohlensäure und 0·1147 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	85·27	85·38
H	4·92	4·91

Diese Zahlen führen zur einfachsten Formel $C_{12}H_8O$, welche verlangt:

Berechnet für $C_{12}H_8O$
C....85·71
H ... 4.76
O ... 9·52

Diese Formel ist aber die des zuerst von Lesimple,[1] dann von Hofmeister[2] und zuletzt von Gräbe[3] nach verschiedenen Methoden dargestellten Diphenylenoxyds. Bei Vergleichung der Eigenschaften unserer Substanz mit jener des Diphenylenoxyds fand sich auch eine solche Übereinstimmung derselben, dass nicht mehr daran zu zweifeln war, wir hätten es wirklich mit diesem Körper zu thun. Auffallend war nur der Umstand, dass wir diese sauerstoffhältige Substanz als Additionsproduct mit Pikrinsäure erhalten hatten, da man damals nicht wusste, dass das Diphenylenoxyd, welches zur Zeit, als wir diese Versuche ausführten, der einzige bekannte Vertreter dieser Gruppe von Körpern war, sich mit Pikrinsäure verbinde. Wir stellten uns daher nach der Methode von Gräbe durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd, reines Diphenylenoxyd dar, welches mit demselben Thermometer gemessen, gleichen Siede- und Schmelzpunkt hatte, wie das aus Stuppfett erhaltene, und welches auch eine bei 94° schmelzende, in gelben Krystallen anschiessende Pikrinsäureverbindung lieferte. Bemerken wollen wir hier, dass die Ausbeute an Diphenylenoxyd, die wir bei der allerdings nur einmal ausgeführten Darstellung hatten, eine viel bessere war, als von Gräbe angegeben wird, wir erhielten nämlich aus 100 Grm. Phenol 9·5 Grm. Diphenylenoxyd, während Gräbe „nie mehr wie im Maximum 3—4 %“ gewinnen konnte.

Seither sind übrigens von Gräbe und Knecht,[4] dann von Knecht und Unzeitig[5] und v. Arx[6] mehrere in diese Körper-

---

1 Ann. d. Chem. u. Pharm. 138, pag. 375.
2 Ebendaselbst, 159, pag. 211.
3 Ebendaselbst, 174. pag. 190.
4 Ann. d. Chem. u. Ph. 202, pag. 1.
5 Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1724.
6 Ebendaselbst, XIII, pag. 1716.

gruppe gehörende Substanzen entdeckt, und auch deren Pikrinsäureverbindungen dargestellt worden, so dass die Fähigkeit, sich additionell mit Pikrinsäure zu vereinigen, ihnen gerade so eigenthümlich zu sein scheint, wie den meisten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Während aber von diesen neuen Substanzen angegeben wird, dass sich je ein Molekül derselben mit zwei Molekülen Pikrinsäure verbinde, geschieht dies, wie aus nachstehender Analyse hervorgeht beim Diphenylenoxyd nach gleichen Molekülen.

0·16246 Grm. Substanz gaben 0·6778 Grm. Diphenylenoxyd und 1·0156 Grm. pikrinsaures Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O + C_6H_2(NO_2)OH$
Diphenylenoxyd.	41·72	42·32
Pikrinsäure.....	58·19	57·68

2. Nachdem von dieser Verbindung nur sehr kleine Mengen, etwa zwei Gramm vorhanden waren, musste auf ein weiteres Umkrystallisiren verzichtet und sofort die Spaltung durch Ammoniak herbeigeführt werden. Der abgeschiedene Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol sofort in vier bis fünf Centimeter langen, schönen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 94° lag; da er sich beim abermaligen Umkrystallisiren nicht änderte, konnte die Substanz analysirt, und deren Dampfdichte bestimmt werden.

I. 0·2343 Grm. Substanz gaben 0·8022 Grm. Kohlensäure und 0·1364 Grm. Wasser.

II. 0·2330 Grm. Substanz gaben 0·7982 Grm. Kohlensäure und 0·1352 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
	I	II	
C...	93·37	93·55	93·51
H ..	6·47	6·45	6·49

Wie aus den, neben die gefundenen Zahlen gesetzten berechneten ersichtlich, entspricht die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffes der Formel $C_{12}H_{10}$ sehr genau, und die Dampfdichten beweisen dass durch sie auch dessen Moleculargrösse ausgedrückt wird.

I. 0·1142 Grm. Substanz gaben bei $t = 20°$ und $B = 743 \cdot 2$ Mm. $V = 18 \cdot 4$ Cc.

II. 0·0434 Grm. Substanz gaben bei $t = 17 \cdot 5°$ und $B = 748 \cdot 6$ Mm. $V = 6 \cdot 8$ Cc.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{10}$
	I	II	
D....	5·37	5·44	5·33

Es sind bisher nur zwei Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{12}H_{10}$ bekannt, Diphenyl und Acenaphten. Nach dem bisher Mitgetheilten war ersteres in diesem Falle ausgeschlossen. Vergleicht man aber die Eigenschaften des letzteren mit jenen unseres Körpers, so findet sich eine sehr nahe Übereinstimmung soferne man auf die zuletzt durch Behr und van Dorp[1] ausgeführten Untersuchungen Rücksicht nimmt, welche insoferne grösseres Vertrauen verdienen, wie die früher von Berthelot[2] und Gräbe[3] publicirten, als die Versuche mit grösseren Mengen angestellt worden sind. Diese Übereinstimmung erstreckt sich auf alle Angaben mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Pikrinsäureverbindung, welchen wir bei 154°, Behr und van Dorp bei 160°—161° bestimmt hatten. Als wir aber die kleine, von den Analysen erübrigte Quantität des Kohlenwasserstoffes wieder in Pikrat verwandelten und dessen Schmelzpunkt beobachteten, fanden wir ebenfalls 160°, können also behaupten, der zuletzt besprochene Körper sei Acenaphten.

3. Diese Verbindung zeigte die auffallende Erscheinung, dass sie mit wässerigem Ammoniak oder Kali zerlegt, eine Lösung des pikrinsauren Salzes lieferte, die ganz klar blieb.

Der Geruch, welcher bei Anwendung von Kali aber auftrat, erinnerte so sehr an denjenigen des Chinolins, dass hiedurch ein Fingerzeig gegeben war, der zur Identificirung der Substanz führen konnte. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper isoliren konnten, liess es rathsam erscheinen, durch Vergleich der Schmelzpunkte der Pikrate verschiedener Basen der Pyridin- und Chinolinreihe mit jenem unseres Körpers einen Anhaltspunkt zur

[1] Ann. d. Chem. u. Ph. 172, pag. 263.

[2] Ebendaselbst, Suppl. 5, pag. 372.

[3] Ebendaselbst, 163, pag. 363.

Beurtheilung der Natur desselben zu gewinnen, nachdem ja der Geruch dieser Körper ein sehr ähnlicher ist.

Wir haben daher zunächst aus Chinolin, welches wir aus Cinchoninsäure durch Destillation mit Kalk darstellten, und welches wir in bekannter Weise reinigten, die Pikrinsäureverbindung dargestellt, und fanden deren Schmelzpunkt bei 203° liegend. Ausserdem haben wir denselben Versuch mit Skraup's synthetischem Chinolin[1] ausgeführt, dessen Pikrat ebenfalls bei 203° flüssig wird. Beide Pikrate fallen beim Vermischen der alkoholischen Lösungen ganz so wie es bei unserer Verbindung der Fall gewesen, als hellgelbes Pulver heraus, welches beim Umkrystallisiren aus Benzol in Form von feinen, hellgelben Nadeln auskrystallisirt. Die nahe Übereinstimmung der Schmelzpunkte machte es daher schon wahrscheinlich, dass unsere Base aus dem Stuppfett wirklich Chinolin sei.

Das Pikrat wurde nun mit Ätzkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging eine milchig trübe, deutlich nach Chinolin riechende Flüssigkeit über, die auf Zusatz von Salzsäure klar wurde; die salzsaure Lösung lieferte, auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, sehr bald ein in Nadeln krystallisirendes Salz. Dieses wurde in ziemlich starker Salzsäure aufgelöst und mit Platinchlorid versetzt, die Flüssigkeit zur Auflösung des entstandenen gelben Niederschlages gekocht und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Es krystallisiren bald schöne Nadeln des Platindoppelsalzes heraus, die abfiltrirt mit wenig Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst wurden.

0·3546 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·4642 Grm. Chlorsilber und 0·1057 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_9H_7NHCl)+PtCl_4$
Cl..	32·26	32·77
Pt..	29·75	29·44

[1] Die Herren Dr. Weidel und Dr. Skraup hatten die Freundlichkeit uns die zu diesen Versuchen nöthigen Quantitäten Cinchoninsäure und Chinolin zur Verfügung zu stellen.

0·6763 Grm. lufttrockenen Salzes verloren bei 100° getrocknet 0·0339 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $2(C_9H_7NHCl)+PtCl_4+2H_2O$
H_2O . . 5·01	5·09

Unser Platindoppelsalz krystallisirt demnach unter den gegebenen Umständen mit zwei Molekülen Krystallwasser. Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den bisherigen Angaben über den Krystallwassergehalt des Chinolin-Platinchlorid-Doppelsalzes. Während von dem Wassergehalt dieses Salzes in früheren Arbeiten überhaupt nicht die Rede ist, gibt Baeyer[1] an, es krystallisire mit Einem Molekül Wasser.

Diese Verschiedenheit ist vielleicht dadurch veranlasst, dass Baeyer das Salz aus Wasser, wir aus viel Salzsäure enthaltendem Wasser umkrystallisirten, und ist desshalb um so weniger an die Identität des Chinolins aus Stuppfett mit dem, anderer Provenienz zu zweifeln, als es gelungen ist, von dem aus dem Platindoppelsalz durch Destillation über Kalk bei möglichst niederer Temperatur erhaltenen Chinolin, ein Pikrat darzustellen, welches bei 203°, also genau bei derselben Temperatur schmolz, wie jenes aus Cinchoninsäure-Chinolin und aus synthetischem Chinolin. Trotzdem hatten wir die Absicht den Wassergehalt, der Platindoppelsalze dieser Chinoline zu controliren, deren Ausführung aber durch die Mittheilung Dr. Skraup's überflüssig wurde, er habe diese Salze immer nur mit zwei Molekülen Krystallwasser zu beobachten Gelegenheit gehabt.

4. Die bei 119° schmelzende Pikrinsäureverbindung wurde mit NH_3 zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt, es geht mit denselben ein farbloses Öl über (etwa 2 CC.), welches abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und für sich destillirt wurde, wobei der Siedepunkt 230—231° beobachtet wurde. In einer Kältemischung blieb die farblose Flüssigkeit vollkommen klar.

0·2146 Grm. Substanz gaben 0·7304 Grm. Kohlensäure und 0·1402 Grm. Wasser.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XII, pag. 1322.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
C...	92·82	92·96
H ..	7·25	7·04

Die Dampfdichte führte zur Molecularformel: $C_{11}H_{10}$.

0·0455 Grm. Substanz gaben bei $t = 22·5°$ und $B = 749·5^{mm}$ $V = 8·0$ Cc.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}$
D=..	4·91	4·91

Es ist dieser flüssige Kohlenwasserstoff also das Methylnaphtalin, welches Fittig und Remsen[1] synthetisch dargestellt haben und als dessen Siedepunkt 231—232° fanden, während Ciamician,[2] der dasselbe aus den Destillationsproducten der Abietinsäure über Zinkstaub rein darstellte, den Schmelzpunkt seiner Pikrinsäureverbindung bei 116—117° beobachtete.

5. Von dieser Verbindung war leider nur eine sehr geringe Menge vorhanden, auch ihr lag ein flüssiger Kohlenwasserstoff zu Grunde, dessen Siedepunkt nicht genau bestimmt werden konnte, aber jedenfalls zwischen 252—260° lag. Nach Fittig und Remsen[3] siedet Äthylnaphtalin constant bei 251—252°, nach Carnelutti[4] bei 257—259·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung liegt nach diesem Forscher bei 98°, während wir 99° ablasen. Es ist also wohl sicher, dass wir es mit dem Äthylnaphtalin zu thun hatten, eine Ansicht, die wir leider nicht durch analytische Belege stützen können, nachdem selbst die kleine Quantität, die wir besassen, durch einen Unfall verloren ging.

Die Fraction (7) des flüssigen Theiles vom Stuppfett enthielt nichts, was nicht schon in früher besprochenen Partien vorgekommen wäre; vorherrschend war in derselben Phenanthren.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 114.
[2] Ber. d. d. chem. G. XI, pag. 272.
[3] Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, pag. 119.
[4] Ber. d. d. chem. Ges. XIII, pag. 1671.

Das mit (δ) bezeichnete, über 360° destillirende Öl wurde zunächst mit Wasserdampf abgeblasen, wobei eine geringe Menge unter 360° siedender Öle abgetrieben werden konnte, die mit den entsprechenden Destillaten aus β verarbeitet worden sind. Der Rückstand wurde sehr häufig destillirt, wobei im Destillate jedesmal ein theilweises Erstarren erfolgte. Die festen Partien waren Gemenge von Pyren, Idryl und Phenanthren, die wie gewöhnlich in Pikrinsäureverbindungen verwandelt und durch fractionirte Krystallisation dieser aus Alkohol getrennt wurden. So oft auch die Destillation des Öles noch vorgenommen wurde, so war es doch nicht zu erreichen, dadurch entweder nur Flüssiges oder nur Festes zu erhalten. Es wurde daher mit dem auf etwa 120 CC. reducirten Öle versucht, durch Oxydation einen Aufschluss über die Natur der neben den bekannten gelösten, festen Kohlenwasserstoffen vorhandenen flüssigen Körper zu erhalten. Diese Versuche führten zu keinem brauchbaren Resultate, nachdem immer nur schmierige, rothe Oxydationsproducte erhalten wurden, aus denen keine reinen Verbindungen darstellbar waren.

Wir sind daher nicht in der Lage, über den hier in geringer Menge vorliegenden, flüssigen Körper weitere Aufklärung zu geben.

Als Bestandtheile des Stuppfettes wurden demnach festgestellt:

Chrysen	0·1	Acenaphten	0·003
Pyren	20·	Naphtalin	3
Idryl	12·	Methylnaphtalin	0·005
Anthracen	0·1	Äthylnaphtalin	0·003
Phenantren	45·	Diphenylenoxyd	0·3
Diphenyl	0·5	Chinolin	0·003

Mineralische Bestandtheile 0·5.

Die neben diese Körper gesetzten Zahlen sollen eine Vorstellung von dem relativen Mengenverhältnisse geben und bedeuten Procente; selbstverständlich können sie aber nur annähernde Werthe sein, da ja die Trennungen unmöglich bis auf das Äusserste durchgeführt werden konnten und schliesslich doch noch gewisse Mengen von Gemischen übrigbleiben. Bei

Aufstellung dieser Zahlen musste also vielfach die Schätzung an die Stelle der Wägung treten. Immerhin glauben wir doch durch Aufführung derselben zur Vervollständigung der Kenntniss des Stuppfettes beizutragen.

Die Entstehung des Stuppfettes, obwohl nicht unter ganz gleichen Bedingungen wie jene des Steinkohlentheers stattfindend, ist doch im gewissen Sinne derselben vergleichbar, da in beiden Fällen trockene Destillation von organischen Substanzen hiezu Veranlassung gibt. Es ist daher einigermassen auffallend, dass obwohl die bei Destillation der Quecksilbererze, aus den in denselben enthaltenen bituminösen Stoffen entstehenden Körper, der Mehrzahl nach schon im Steinkohlentheere gefunden wurden, doch die relativen Mengen derselben durchaus verschieden sind, so dass gerade jene Körper die in den meisten Steinkohlentheeren nur in sehr geringer Menge vorkommen, wie Pyren, Phenantren, hier vorherrschend sind. Es lässt dieses jedenfalls auf eine eigenthümliche Constitution dieser bituminösen Substanzen schliessen. Bemerkenswerth ist ferner das Vorkommen von Diphenylenoxyd, welches bisher nur auf synthetischem Wege dargestellt worden ist, um so mehr als keine Spur von Phenol oder anderen sauerstoffhältigen Substanzen aufgefunden wurde. Eigenthümlich ist ferner auch, dass Chinolin als einziger basischer Körper auftritt, da es sonst in Producten der trockenen Destillation immer neben anderen Verbindungen der Pyridin- und Chinolinreihe, und neben Anilin und dessen Homologen aufzutreten pflegt.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass auch nicht die geringste Spur Idrialin im Stuppfett entdeckt werden konnte.

Schliesslich möchten wir noch die Ansicht aussprechen, dass das Stuppfett wohl auch in Zukunft eine technische Bedeutung kaum erlangen dürfte, da selbst, wenn, wie dies ja leicht stattfinden könnte, Phenantren oder Pyren in der Farbenindustrie Verwendung finden sollte, die beschränkte Production des Stuppfettes dessen Verarbeitung im kleinen Massstabe nicht mit Vortheil gestatten würde.

Über eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene stickstoff- und schwefelhaltige unkrystallisirbare Säure.

Von **E. Brücke,**

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Jänner 1881.)

Man versetzt Hühnereiweiss, so wie es aus den Eiern genommen ist, mit Kaliumhypermanganat in concentrirter Lösung; dann fügt man von Zeit zu Zeit noch Kaliumhypermanganat hinzu, das mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser benetzt ist; man wiederholt dies, so oft die Farbe bald und vollständig verschwindet. Die Masse erwärmt sich dabei nicht unbeträchtlich, verdickt sich und wird später wieder flüssiger. Jetzt kommt ein Zeitpunkt, wo die Farbe des Kaliumhypermanganats sehr langsam verschwindet. Noch nach Stunden zeigt die braune Masse, auf der Wand der Porzellanschale verschmiert, einen Stich ins Röthliche. Man fügt jetzt kein Hypermanganat mehr hinzu, lässt bis zum anderen Tage stehen, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt, zieht den Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus und vereinigt die Filtrate.

Wenn die Reaction ihr normales Ende erreicht hat, so kann man durch Zusatz von Essigsäure das alkalische Filtrat auf schwach saure Reaction bringen, ohne dass irgend ein Niederschlag entsteht; auch dann verträgt die Flüssigkeit noch ein Mehr von Essigsäure, wenn man aber ein gewisses Quantum überschreitet, so entsteht ein Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatze noch vermehrt. Dieser im Verhältniss zu der angewendeten Eiweissmenge reichliche Niederschlag besteht der Hauptmasse nach aus der Substanz, von der ich im Folgenden sprechen will.

Um sie in reinerem Zustande zu erhalten, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, etwas mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann mit solchem verrieben, in einem Becherglase erwärmt, nach dem Erkalten decantirt und so mehrmals hintereinander; dann wurde er wiederum auf ein Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Essigsäure wieder gefällt

Schon jetzt konnte ich feststellen, dass die Substanz sich weder mit Salpetersäure und Kali gelb färbte, noch mit dem Millon'schen Reagens roth, dass sie also die beiden Reactionen nicht gab, welche wir nach Otto Nasse's Erfahrungen von einem die Muttersubstanz des Tyrosins bildenden aromatischen Atomcomplex im Eiweiss herleiten. Auch die Eiweissprobe mit Zucker und Schwefelsäure gelang nicht und ebenso wenig die von Adamkiewitsch angegebene mit Eisessig und Schwefelsäure. Mittelst Salzsäure konnte ferner nicht wie beim Eiweiss eine violette Färbung erhalten werden. Endlich enthielt auch die Substanz keinen durch Bleiverbindungen direct nachweisbaren Schwefel; sie konnte mit Bleiglätte und Kali gekocht, mit Kali gekocht und mit Bleizuckerlösung geprüft werden; es trat nicht die geringste Bräunung ein.

Indessen war die Substanz noch nicht aschenfrei. Durch mehrmals wiederholtes Auflösen mittelst Ammoniak und Fällen mittelst Essigsäure wurde sie es insoweit, dass sie beim Glühen nur noch einen geringen, und zwar einen dunkel rothbraunen Rückstand liess. Derselbe rührte von Eisen her, welches der Substanz beharrlich anhaftete. Doch gehörte es ihr nicht an, denn es erwies sich als den gewöhnlichen Reagentien direct zugänglich. Die Substanz gab, in wenig Schwefelammonium gelöst, eine grüne Lösung und mit Ferrocyankalium und etwas Chlorwasserstoffsäure färbte sie sich blau.

Um das Eisen wegzubringen, löste ich eine Portion von Neuem in ammoniakhaltigem Wasser auf und filtrirte sie in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinein unter Umrühren der letzteren. Der Eisengehalt war verringert, aber immer noch nachweisbar. Später gelang es mir, eisenfreie Substanz zu erhalten, indem ich die mittelst Essigsäure auf schwach saure Reaction

gebrachte ammoniakalische Lösung mit essigsaurem Kupferoxyd fällte, den Niederschlag auswusch, ihn wieder löste und in verdünnte Chlorwasserstoffsäure hineinfiltrirte, während die letztere dabei fortwährend umgerührt wurde. Der Niederschlag wurde noch einmal wieder gelöst und noch einmal durch Hineinfiltriren der Lösung in verdünnte Chlorwasserstoffsäure wieder erzeugt, dann auf einem vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschenen Filtrum gesammelt und ausgewaschen.

Man wird sich vielleicht bei der Wiederdarstellung der Substanz von vorne herein der Chlorwasserstoffsäure mit mehr Vortheil bedienen als der Essigsäure. Ich hatte nur die letztere vorgezogen, weil sie weniger dem Verdachte ausgesetzt war, dass sie das darzustellende Product noch weiter verändern könnte.

Ich kann über die Substanz noch Folgendes aussagen. Mit Kali erhitzt, gibt sie reichlich Ammoniak. Wird sie mit Salpeter und Kali geschmolzen, so lässt sich in der Schmelze Schwefelsäure nachweisen. Sie hat die Eigenschaften einer schwachen Säure. Ein getrocknetes Stück legte ich wieder befeuchtet auf blaues Lakmuspapier. Es brachte einen rothen Fleck hervor, während ein anderes, ebenso behandeltes Stück, am Boden eines engen Reagirglases in einer blassen Lösung von Eisenchlorid liegend, in seiner Umgebung keine tiefere Färbung hervorbrachte, also keine auf diesem Wege nachweisbare Essigsäure enthielt. Mir schien indessen diese Gegenprobe nicht genügend. Derselbe Gegenversuch wurde angestellt, als ich etwas mit Wasser und darauf mit Weingeist gewaschener und dann getrockneter Substanz in ein Reagirglas mit sehr verdünnter und mit sehr wenig Alkali angefärbter Lösung von käuflicher Rosolsäure geworfen hatte. Vom Boden her entfärbte sich die Rosolsäure. An den ersten zwei Tagen verbreitete sich die Entfärbung nach und nach über die ganze Flüssigkeit und dieselbe wurde gewechselt. Später trat zwar die Entfärbung an der Substanz ein, aber sie verbreitete sich äusserst langsam nach aufwärts. Dieselbe Erscheinung zeigte sich wieder beim Wechsel der Rosolsäurelösung. Ich erklärte mir dies folgendermassen: Die Rosolsäure war empfindlicher als die Eisenchloridlösung. Es waren wahrscheinlich noch sehr kleine Mengen von Essigsäure verhanden gewesen und

diese hatten bei der leichten Diffundirbarkeit der letzteren das rasche Fortschreiten der Entfärbung bedingt. Später, als die schwer diffundirbare Substanz allein in Wirkung trat, schritt dem entsprechend auch die Entfärbung langsamer fort.

Die Substanz, welche hier unter mehrmaligem Wechseln der schwach alkalisirten Rosolsäurelösung mehr als eine Woche lang gelegen hatte, wurde nach Abgiessen der Flüssigkeit auf blaues Lakmuspapier geworfen und röthete dasselbe. Sie neutralisirte also das Alkali desselben, wie zu erwarten war, nachdem sie das Alkali an sich gerissen hatte, an das die Rosolsäure gebunden war. Da sie in verdünnten Säuren schwer löslich, aber an Alkalien gebunden leicht löslich und dabei voraussichtlich nur eine schwache Säure war, so liess sich erwarten, dass auch schwächere Säuren sie aus ihren Lösungen ausfällen.

Beim Durchleiten von Kohlensäure erhielt ich keine Fällung, wohl aber durch eine heiss concentrirte Borsäurelösung. Anderseits löst sich die gewaschene, aber noch feuchte Säure in Boraxlösung auf. Eine Lösung von Salycylsäure bringt flockige Fällung hervor, wenn sie in hinreichender Menge hinzugefügt wird. Auch Tannin muss man in einiger Menge zusetzen, um einen Niederschlag zu erzielen.

Von der Fällung durch Essigsäure haben wir bereits gesprochen. Auch hier tritt der Niederschlag erst ein, wenn die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Durch Ferrocyankalium wird eine solche saure Lösung nicht gefällt. Die frisch vom Filtrum genommene wasserfeuchte Substanz löst sich, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schnell und unter Gasentwicklung auf. Beim sofortigen Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt ein Niederschlag auf.

In durch ihre Concentration schon trägflüssiger Phosphorsäure löst sich unsere Säure schon in der Kälte und zwar ohne Gasentwicklung. Wird mit Wasser verdünnt, so erfolgt ein flockiger Niederschlag. Dieser flockige Niederschlag gibt noch die früher erwähnte violette Färbung, wenn er mit Kali und einer sehr geringen Menge eines Kupferoxydsalzes versetzt wird.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst sie gleichfalls ohne Gasentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein Niederschlag. Auch dieser

gab mit Kupfervitriollösung und Kali noch violette Färbung. Auch solche Chlorwasserstoffsäure von 1·14 spec. Gewichtes löst sie ziemlich schnell, wenn man erwärmt. Ich erhitzte die Lösung bis zum Sieden, dann liess ich auskühlen, fügte Kali bis zum Entstehen eines Niederschlages hinzu und filtrirte von diesem ab. Das noch saure Filtrat prüfte ich mit Chlorbarium, erhielt aber keinen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure löste sie bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls ohne Gasentwicklung auf. Beim Verdünnen mit Wasser entstand ein Niederschlag. Er war weniger flockig und spärlicher, liess aber auch noch die erwähnte Reaction deutlich erkennbar eintreten. Auch Eisessig löst unsere Säure auf. Man kann eine solche Lösung mit Wasser verdünnen, ohne dass ein Niederschlag entsteht; wenn man aber die Säure mit einem Alkali allmälig abstumpft, so entsteht ein solcher, und zwar begreiflicherweise zu einer Zeit, wo die Flüssigkeit noch sehr stark sauer ist.

Die Salze der schweren Metalle bringen in den neutralen oder schwach sauren Lösungen mehr oder weniger prompt Fällungen hervor. Die Kupferverbindung löst sich, wie ich schon mehrmals erwähnt habe, mit violetter Farbe in wässerigem Kali oder Natron. Dieselbe Reaction kommt bekanntlich dem Eiweiss zu, aber auch dem Leim, wie dies Humbert, der die Reaction auch am Eiweiss zuerst beschrieben zu haben scheint, schon im Jahre 1855 bemerkte.

Humbert fand die Farbe beim Leim etwas mehr bläulich als beim Eiweis; aber ich werde an einem anderen Orte Gelegenheit haben, zu zeigen, wie sehr die Tinte, ob etwas mehr röthlich, oder etwas mehr bläulich, bei dieser Reaction von Nebenumständen abhängt.

Alaunlösung bringt einen flockigen Niederschlag hervor, Magnesiumsulfat aber keinen.

Die beschriebene Säure scheint mir dadurch ein besonderes Interesse zu haben, dass sie in verhältnissmässig grosser Menge aus dem Eiweiss gewonnen wird und dabei demselben in ihren physikalischen Eigenschaften noch einigermassen ähnlich ist. Weder sie, noch ihre Verbindungen zeigen die geringste Neigung zu krystallisiren, ihre Lösungen diffundiren langsam und

halten den Schaum ähnlich wie Eiweisslösungen, wenn auch in geringerem Grade; wird sie aus denselben für sich oder als Metallverbindung gefällt, so erscheint der Niederschlag flockig wie ein Eiweissniederschlag. Endlich dreht sie die Polarisationsebene nach links.

Wenn ich trotz dieses Interesses darauf verzichte, sie weiter chemisch zu untersuchen, so geschieht es nur desshalb, weil ich glaube, hoffen zu dürfen, dass sich ein Chemiker von Fach dieser Arbeit unterziehen werde, die er sicher viel umsichtiger und vollständiger durchführen wird, als ich es thun könnte.

Berichtigung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Beim Aufarbeiten eines Restes der Substanz bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass dieselbe noch ein Gemenge war. Ich bin angenblicklich nicht in der Lage, die Eigenschaften des einen und des andern Bestandtheils zu erörtern. Es handelt sich hier nur darum, dass ich einen Irrthum, sobald ich zur Kenntniss desselben gekommen bin, berichtige.

Über eine Tetrahydrocinchoninsäure.

Von **Dr. H. Weidel.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Vor einigen Jahren[1] habe ich die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die, durch die Oxydation des Cinchonins gebildeten Säuren zu studiren begonnen. Ich habe damals aus Cinchomeronsäure eine stickstofffreie Säure erhalten, welche, wie ich später in Gemeinschaft mit Schmidt[2] nachwies, ein nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetztes Pyroproduct (Pyrocinchonsäure) liefert.

Das Weiterstudium dieser Reaction habe ich nun schon seit langer Zeit wieder aufgenommen und ich will im Folgenden die Entstehung einer neuen Verbindung aus der Cinchoninsäure beschreiben, weil ich durch Condensation derselben zu einer Reihe von Substanzen gelangt bin, die manches Verwandte mit den Chinaalkaloiden zeigen und ich mir für einige Zeit dieses Gebiet vorbehalten möchte.

Eine Anzahl von Versuchen, welche nothwendig waren, um die zweckmässigsten Reductionsmittel und die vortheilhaftesten Verhältnisse zu ermitteln, haben schliesslich zu folgendem Verfahren geführt:

Erhitzt man in einem geräumigen Kolben 20 Grm. Cinchoninsäure, der man circa 10 Grm. Zinnchlorür beigemengt hat, mit 28 Grm. Zinn und beiläufig 100 Grm. concentrirter Salzsäure, so findet eine lebhafte Einwirkung[3] statt. Die anfänglich farblose

1 Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1874, April-Heft.

2 Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1879, Mai-Heft.

3 Führt man die Reaction mit verdünnter HCl aus, so wird erst die Lösung intensiv violett (wie übermangansaures Kali) gefärbt, nach langem Kochen tritt dann Wiederentfärbung ein, aber die Ausbeute an der neuen Verbindung ist wesentlich schlechter, da ein grosser Theil in harzige Producte umgewandelt worden ist.

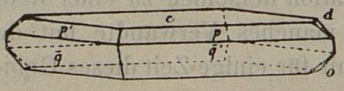
Lösung färbt sich hierbei orangegelb. Das Ende der Reaction, welches schon nach einigen Minuten eintritt, gibt sich durch Wiederentfärbung kund.

Wird nun der Überschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, so erhält man nach dem Eindampfen der fast farblosen Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups (hiebei tritt unmerkliche Braunfärbung ein) schon nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung einer farblosen Krystallmasse, welche in einer violettbraunen Mutterlauge eingebettet ist, die durch Absaugen entfernt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Rohausscheidung aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle in der Kälte erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels grosse farblose, stark glänzende, gut ausgebildete Krystalle, welche sich bei längerem Liegen an der Luft schwach röthlich färben.

Die krystallographische Bestimmung, welche Herr Dr. Brezina so freundlich war, auszuführen, ergab:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente (in roher Näherung) $a:b:c = 0{\cdot}9321 : 1 : 1{\cdot}9425$



$\beta = 90° 41'$

Formen $c(001)$ $d(012)$ $p(111)$ $q(\bar{1}11)$ Winkel:

	Flächen	Messung	Rechnung
$c\ d$	001 . 012	44° 9′	43° 12′
$c\ p$	001 . 111	70 13	70 16
$c\ q$	001 . $\bar{1}11$	71 6	71 13
$p\ q$	111 . $\bar{1}11$	87 18	87 11
$p\ q'$	111 . $11\bar{1}$	38 41	38 20
$p\ p'$	111 $1\bar{1}1$	79 49	79 45
$q\ q'$	$\bar{1}11$. $\bar{1}\bar{1}1$	80 20	80 20

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Optische Orientirung: Optische Axe in der Symmetrieebene, auf c eine Axe nach rückwärts $((19{\cdot}7°))Na$ in Glas, ρ nach vorne; positive stumpfe Bisectrix etwa $((60))Na$ in Glas, nach vorne geneigt.

Diese Verbindung, welche die salzsaure Verbindung des Reductionsproductes darstellt, ist sowohl in kaltem als warmem Wasser leicht löslich, auch Alkohol vermag sie aufzunehmen.

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid anfänglich braungrün gefärbt, dann grün und entfärbt sich bei längerem Stehen vollständig.

Die Analyse der bei 100° im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ergab:

I 0·3474 Grm. Substnnz ergaben 0·7141 Grm. Kohlensäure 0·1743 Grm. Wasser.

II 0·2411 Grm. Substanz gaben 0·1632 Grm Chlorsilber

III 0·2718 „ „ „ 16·1 *CC* Stickstoff bei 17·4° C. und 751·2 mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	56·06	—	—
H	5·57	—	—
N	—	—	6.78
Cl	—	16·75	—

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{10}H_{11}NO_2+HCl$

	Berechnet	Gefunden
C	56·20	56·06
H	5·62	5·57
N	6·55	6·78
Cl	16·62	16·75

Die lufttrockene Substanz enthält $1^1/_2$ Mol. Wasser. 1·5569 Grm. Substanz gaben 0·1818 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{11}NO_2+HCl+1^1/_2H_2O$
H_2O	11·67	11·22

Die Substanz ist daher als die Salzsäure-Verbindung einer *Tetrahydrocinchoninsäure* anzusprechen, welche nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Cinchonin-säure}}+2Sn+4HCl = \underbrace{C_{10}H_{11}NO_2}_{\text{Tetrahydrocin-choninsäure}}+2SnCl_2$$

aus der Cinchoninsäure hervorgeht.

Platindoppelverbindung. Wird zu der wässerigen Lösung der beschriebenen Verbindung, welche mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, Platinchlorid hinzugebracht, so scheidet sich ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches zu Krusten verwachsen ist, aus, das eine dunkelgelbe Farbe besitzt.

Die Platin-Bestimmung der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0·6387 Grm. Substanz gab 0·1624 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$2(C_{10}H_{11}NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt	25·42	25·75.

Die Tetrahydrocinchoninsäure selbst habe ich bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten können, so dass sie zur Analyse tauglich gewesen wäre, da sich die von der Salzsäure durch Silberoxyd befreiten Lösungen beim Abdampfen dunkel färben.

Wird die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure mit einem Überschusse von Ätzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man ein öliges Product, welches nach der Analyse ein Tetrahydrochinolin zu sein scheint.

Das wichtigste und bemerkenswertheste Verhalten jedoch zeigt die salzsaure Tetrahydrocinchoninsäure gegenüber wasserentziehenden Substanzen, wodurch unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung basische Producte erzielt werden, welche nach den Analysen C_{19} zu enthalten scheinen und mit den Chinaalkaloiden manche Ähnlichkeiten zeigen. Das Studium dieser Producte, welches in Bälde zu einem Abschlusse gebracht werden dürfte, behalte ich mir vor.

Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers.

Von Dr. **J. M. Eder** und Hauptmann **G. Pizzighelli.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Über die Natur des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber, und sein Verhalten gegen chemische Entwickler, liegen nur sehr spärliche und widersprechende Angaben vor.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber, untersuchte zwar das Chlorsilber auch, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt:[1] „Chlorsilber-Collodion mit alkalischem Entwickler (Pyragollol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte"; fügt aber selbst hinzu, dass er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher diese Versuche wiederholte,[2] konnte keine Spur eines latenten Lichtbildes auf Chlorsilber erhalten.

Berkeley, welcher sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigte,[3] erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, keine entscheidenden Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass er mit Hydrosulfiten als Entwickler operirte.

Dieser Theil der Photochemie des Chlorsilbers war also so gut wie unbekannt; wir gingen desshalb an die Lösung folgender Fragen:

1. In welcher Weise ist lichtempfindliches, zur chemischen Entwicklung taugliches Chlorsilber herzustellen?
2. Welche Eigenschaften zeigt das auf Chlorsilber enstandene latente Lichtbild im Allgemeinen?
3. Welche Agentien eignen sich am besten zur chemichen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber?

---

[1] Photogr. Archiv 1867. pag. 41. (Aus den Photogr. News.)

[2] British Journal 1871. pag. 379.

[3] British Journal 1877. pag. 202. — Photogr. News 1880. pag. 233.

Mit der Lösung dieser Frage war zugleich ein anderes Ziel zu erreichen, nämlich: Die Herstellung von Photogrammen auf Chlorsilber mit chemischer Entwicklung — die Realisirung eines neuen Principes der Photographie.

Nachdem wir unsere Untersuchungen zu einem günstigen Abschlusse gebracht haben, legen wir die wesentlichen Resultate derselben hiemit vor.

I. Über das Verhalten des auf verschiedene Weise erzeugten Chlorsilbers gegen Licht und chemische Entwickler im Allgemeinen.

Homogene Chlorsilberschichten lassen sich nur dadurch erhalten, dass man das Chlorsilber in einem Bindemittel zu einer Emulsion vertheilt und derartige Emulsionen zur Präparation von lichtempfindlichen Schichten verwendet.

Das Chlorsilber verhält sich sehr verschieden, je nachdem es in einer indifferenten Substanz, wie Pyroxylin, oder in einer leicht oxydirbaren (chlorabsorbirenden) Substanz, wie Gelatine, vertheilt ist. Von nicht minder grossem Einflusse erweist sich der Umstand, ob das Chlorsilber mittelst überschüssigen Chlorides oder überschüssigen Silbernitrates dargestellt wurde.

1. Chlorsilber in einer indifferenten Substanz (Pyroxylin) vertheilt.

Die zu unseren Versuchen benützte Chlorsilber-Collodion-Emulsion wurde dargestellt durch Versetzen einer ätheralkoholischen Lösung von reiner Collodionwolle mit Chlormagnesium und allmähligen Zusatze von Silbernitrat.[1] Zur Entfernung der löslichen Salze wurde die Emulsion mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und wieder in Ätheralkohol gelöst; nach viermaligem Fällen und Wiederauflösen benützten wir sie zu unseren Versuchen.

---

[1] Als nähere Vorschrift zur Darstellung von Chlorsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Chloride kann man benützen:

Alkohol Äther (1 : 1) 100 Cub.-Cent., Chlormagnesium 2·0 Grm., Pyroxylin 2 Grm., Silbernitrat 4·4 Grm.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichte stellten wir in den meisten Fällen dadurch fest, dass wir dünne damit überzogene Glasstreifen unter der Skala eines Vogel'schen Photometers belichteten; zunächst verglichen wir das bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrate erzeugte, dann gewaschene Chlorsilber, mit dem bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid dargestellten. Es ergab sich, dass das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte Chlorsilber sich im Lichte ein wenig rascher färbte, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte.[1] Wurde diese Schichte der Einwirkung eines chemischen Entwicklers (siehe unten) unterworfen, so fand eine durchgreifende Reduction, nicht nur jener Stellen statt, an welchen das Chlorsilber sichtlich dunkler gefärbt worden war, sondern die Reduction erstreckte sich um 5—10° des Photometers weiter; es steht somit ausser Zweifel, dass hier eine Entwicklung des latenten Lichtbildes stattfand.

Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte Chlorsilber war in Combination mit einem chemischen Entwickler lichtempfindlicher, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte, erlitt jedoch leicht eine unregelmässige Reduction, indem auch die nicht vom Lichte getroffenen Stellen reducirt wurden. War jedoch das Chlorsilber mit überschüssigem Chlorid dargestellt und demselben dann eine leicht oxydable organische Substanz (Tannin, Gallussäure, Morphinacetat etc.) beigemengt, so erreichte sie nicht nur die Lichtempfindlichkeit des mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Chlorsilbers völlig, sondern es übertraf das letztere sogar noch weit bezüglich der Regelmässigkeit, womit das latente Lichtbild durch den Entwickler reducirt wurde. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass die chemische Entwicklung des latenten Bildes auf Chlorsilber weitaus besser und regelmässiger erfolgt, wenn Silbernitrat nicht einmal in Spuren zugegen ist.

---

[1] Dies stimmt mit den Angaben Monckhoven's (Photographie Notes, August. 1862, auch Poggendorff. Annal. Bd. 195. pag. 502) und H. W. Vogel's (Poggendorff Annal. Bd. 195. pag. 502) überein.

2. Über das Verhalten des in einer leicht oxydablen organischen Substanz vertheilten Chlorsilbers und den Einfluss von chemischen Sensibilisatoren auf dasselbe.

Bei Anwesenheit von organischen Substanzen muss jeder Überschuss an Silbernitrat vermieden werden, weil dasselbe sich in diesem Falle in kurzer Zeit zersetzt und schädlich wirkt (sogenannte Schleierbildung).

Als wir reine Chlorsilber-Collodion-Emulsion mit einer Emulsion verglichen, welcher Tannin, Gallussäure oder Morphinacetat beigemengt war, fanden wir, dass die erwähnten Zusätze die Empfindlichkeit des Chlorsilbers merklich gesteigert hatten. Diese Erhöhung der Empfindlichkeit machte sich nach zwei Richtungen hin geltend:

a) Die reine Chlorsilber-Collodionschichte färbte sich unter dem directen Einflusse des Lichtes langsamer, als bei Gegenwart der genannten organischen Substanzen.

b) Auch mit chemischer Entwicklung erwiesen sich Schichten von reinem Chlorsilber-Collodion merklich unempfindlicher als jene, welche mit den organischen Substanzen versetzt waren.

Über die Beziehungen zwischen den durch die Lichteinwirkung directe veranlassten und den durch Entwicklung hervorgebrachten Veränderungen bei Abwesenheit oder Gegenwart von Sensibilisatoren gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Lichtempfindliche Substanz	Photometergrade sichtbar		
	durch blosse Belichtung	nach dem Behandeln mit neutralem Pyrogallol	nach d. Behandeln mit Pyrogallol + Natriumbicarbonat
Reines Chlorsilber .	3	4	5
Chlorsilb. + Tannin .	4	6	11
„ + Gallussäure	4	6	12
„ + Morphinacetat	5	13	25

Daraus folgt, dass die sensibilisirende Wirkung chlorabsorbirender organischer Substanzen, sowohl auf die Raschheit der unmittelbaren Schwärzung des Chlorsilbers durch das Licht, als auch auf die Schnelligkeit, womit das Chlorsilber ein entwicklungsfähiges latentes Lichtbild aufnimmt, in demselben Sinne stattfindet.

Durch diese Beobachtung erfährt das Vogel'sche Gesetz über die Sensibilisatoren eine neue Bestätigung. Ferner zeigt sich, dass die Fähigkeit des Chlorsilbers, ein latentes entwicklungsfähigen Lichtbild aufzunehmen, durch die Sensibilisatoren viel mehr gesteigert wird, als die Fähigkeit, sich im Lichte direct zu schwärzen. Der etwaige Einwand, dass die genannten organischen Substanzen während der Belichtung einen reducirenden (entwickelnden) Einfluss auf das Chlorsilber hätten ausüben können, erscheint unhaltbar; wir überzeugten uns nämlich durch wiederholte Versuche, dass weder Tannin und Gallussäure noch Morphinacetat auf Chlorsilber reducirend einwirken, sei es nun belichtetes oder unbelichtetes.

Noch viel günstiger, als die Beimengung organischer Substanzen zum Chlorsilber-Collodion, erweist sich die directe Suspendirung des Chlorsilbers in einem leicht oxydablen organischen Bindemittel, z. B. Gelatine. Das in Gelatine suspendirte Chlorsilber[1] schwärzt sich nicht nur rascher im Lichte, als das in Collodion vertheilte, sondern ist auch bei Einwirkung verschiedenartiger chemischer Entwickler viel lichtempfindlicher als letzteres wie folgende Tabelle zeigt:

[1] Die Chlorsilber-Gelatine-Emulsion wird in vortheilhafter Weise auf folgende Art dargestellt: 25 Grm. Gelatine werden in 200 CC. Wasser aufquellen gelassen; hierauf 7 Grm. Chlornatrium hinzugefügt und durch Erwärmung auf 40—50° C, die Lösung der Gelatine bewerkstelligt. Anderseits werden 15 Grm. Silbernitrat in 100 CC. Wasser gelöst, auf obige Temperatur erwärmt und in kleinen Partien der Gelatinelösung zugesetzt. Die nun gebildete Emulsion wird erkalten gelassen, und nach dem Erstarren, durch längeres Waschen mit kaltem Wasser von den löslichen Salzen befreit.

Lichtempfindliche Substanz	Photometergrade sichtbar				
	durch blosse Belichtung	nach Behandlung mit neutralem Pyrogallol	nach Behandlung mit Pyrogallol + Natriumcarbonat	nach Behandlung mit Ferrocitrat	nach Behandlung mit Hydrochinan + Ammoniumcarbonat
Chlorsilber in Collodion.....	2	7	10	14	10
Chlorsilber in Gelatine.....	4	14	17	25	20

Dünne Schichten von Chlorsilber-Gelatine-Emulsion erscheinen unmittelbar nach der Darstellung im reflectirten Lichte rein weiss, und lassen gelbe und rothe Strahlen durch; beim längeren Digeriren in der Wärme wird die Emulsion etwas undurchsichtiger, zugleich erleidet das Chlorsilber eine molekulare Veränderung.

Eine dünne Schichte erscheint in der Durchsicht nach 12 bis 24 Stunden Digestion bei 35—40° C. rothviolett; sie lässt jetzt neben rothem und gelbem auch viel blaues Licht durch. Zugleich wird die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers etwas gesteigert, ähnlich wie dies beim Bromsilber schon lange sichergestellt wurde; allerdings bei ersterem bei Weitem nicht in jenem Masse, wie bei letzterem. Lange digerirte Chlorsilber-Emulsion färbt sich am Tageslichte nur unbedeutend rascher, als kurz digerirte; auch mit chemischer Entwicklung ist die lang digerirte etwas, jedoch nicht erheblich empfindlicher und der Unterschied beträgt nur 1 bis 2 Photometergrade.

Unsere hiemit mitgetheilten Erfahrungen über das photochemische Verhalten des Chlorsilbers vor und nach der Digestion in der Wärme finden ihre Erklärung in den Beobachtungen, welche Stas bei seinen eingehenden Untersuchungen über die verschiedenen Molecularformen des Chlorsilbers machte.[1] Es erscheint hiemit auch die interessante Thatsache sichergestellt,

[1] Compt. rend. Bd. LXXIII, pag. 998. Chem. Centrbl. 1871, p. 710.

dass die Modificationen des Chlorsilbers eine verschiedene Lichtempfindlichkeit zeigen und sich dasselbe daher analog dem Bromsilber verhält. Über den Einfluss der molecularen Beschaffenheit des Chlorsilbers auf die Farbe des reducirten metallischen Silbers, siehe VIII.

II. Über den Einfluss fremder Stoffe auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers.

Über die Wirkung von überschüssigem Silbernitrat, sowie organischen Substanzen als Sensibilisatoren wurde schon im Vorhergehenden gesprochen. Über den Einfluss anderer Substanzen wäre noch zu bemerken:

1. Dass bei Gegenwart von überschüssigem Alkalichlorid und in noch höherem Grade bei Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, das Entstehen des latenten Lichtbildes verzögert, beziehungsweise gänzlich gehemmt wird.
2. Dass Ammoniak die Zersetzung im Lichte ausserordentlich befördert.

Wir fanden, dass Chlorsilber-Ammoniak sich nicht nur viel rascher am Lichte schwärzt, als reines Chlorsilber, sondern dass es auch rascher ein unsichtbares latentes Lichtbild aufzunehmen im Stande ist, und zwar ungefähr in dem dritten Theil der für reines Chlorsilber nöthigen Zeit; dies lässt sich auch nach kurzer Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf Chlorsilberplatten bemerken.

Erzeugt man eine Chlorsilber-Emulsion[1] mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, wäscht[2] und trocknet sie, so enthält sie kein Ammoniak mehr, hat aber nichtsdestoweniger ihre Eigenschaften verändert. Das Chlorsilber erhält eine etwas grössere Lichtempfindlichkeit, ungefähr in demselben Verhältnisse als

---

[1] Bei unseren Versuchen benützten wir Gelatine-Emulsion; es wurde unter Beibehaltung der oben angegebenen Relationen, der Silbernitratlösung so viel Ammoniak zugesetzt, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöste.

[2] Merkwürdigerweise gehen nur geringe Spuren von Chlorsilber in das Waschwasser.

dies bei längerer Digestion in der Wärme eintritt. Die molekulare Form des erhaltenen Chlorsilbers ist aber auf die Farbe des durch den Entwickler reducirten Silbers von grossem Einflusse (s. VIII).

III. Über die Natur des Lichtbildes.

Durch längere Belichtung wird Chlorsilber dunkel gefärbt, (violett bis schwarzviolett) indem, wie man wohl als erwiesen anzusehen hat, Silbersubchlorid entsteht; durch sehr kurze, fast momentane Belichtung erleidet das Chlorsilber keine sichtbare Färbung; dennoch tritt eine Zersetzung desselben durch das Licht ein, wie wir aus seinem Verhalten gegen Reductionsmittel feststellten. (Siehe sub V.)

Viele reducirende Substanzen, sogenannte chemische Entwickler, reduciren nämlich auch das nur momentan belichtete wenn auch nicht geschwärzte Chlorsilber, ohne das vor Lichteinwirkung geschützt gewesene im geringsten zu afficiren.

Wir fanden bei unseren Untersuchungen die bemerkenswerthe Thatsache, dass das unsichtbare latente Lichtbild gegen Reagentien sich ganz ähnlich wie das im Lichte geschwärzte verhält, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Wirkung auf	
	das durch das Licht geschwärzte Chlorsilber (Silbersubchlorid)	den unsichtbaren Lichteindruck bezüglich dessen Entwicklungsfähigkeit
Salpetersäure $d = 1{\cdot}15$	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung.	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung.
Salpetersäure $d = 1{\cdot}33$	dtto	dtto
Salpetersäure $d = 1{\cdot}40$	nach 30—60 Sekunden ohne Wirkung, nach längerer Einwirkung partielle Lösung von Silber.	wird geschwächt, nach längerer Einwirkung zerstört.
Salzsäure $d = 1{\cdot}20$	führt es langsam in weisses Chlorsilber über.	zerstört denselben.
Schwefelsäure $d = 1{\cdot}32$	sehr geringe Schwächung.	sehr geringe Schwächung.

	Wirkung auf	
	das durch das Licht geschwärzte Chlorsilber (Silbersubchlorid)	den unsichtbaren Lichteindruck bezüglich dessen Entwicklungsfähigkeit
Salpetrige Säure	?	schwächt denselben.
Königswasser, Eisen-, Kupfer-, Quecksilberchlorid	bilden weisses Silberchlorid	zerstört denselben.
Ferridcyankalium	führt es in Silberchlorid und Ferrocyansilber über.	dtto
Bromwasser	bildet ein Gemenge von Silberchlorid und Silberbromid	dtto
Jodtinctur	bildet ein Gemenge von Silberchlorid und Silberjodid.	dtto
Quecksilberoxydnitrat	bildet weisses Quecksilberchlorid und Silbernitrat.	dtto
Concentrirte Chlorammoniumlösung	äusserst langsame Bildung von Silberchlorid.	geringe Schwächung.
Kalium bichromat „ permanganat	Bildung von Silberoxychlorid (?)	dtto

Die Übereinstimmung der Reactionen des Silbersubchlorides und des durch kurze Belichtung nicht sichtlich veränderten Chlorsilbers ist auffallend. Der Schluss, dass das latente Bild auf Chlorsilber ebenfalls aus Silberchlorid bestehe, erscheint demnach gerechtfertigt; die Veränderung des Chlorsilbers in beiden Fällen dürfte somit qualitativ gleich und nur quantitativ verschieden sein. Diese Annahme wird durch die Thatsache unterstützt, dass das Chlorsilber dort wo es geschwärzt ist, durch passende Reductionsmittel rascher und durchgreifender reducirt wird als dort, wo es nur kurz belichtet und nicht geschwärzt wurde. [1]

[1] Bei sehr lang fortgesetzter Belichtung verliert das geschwärzte Chlorsilber wieder etwas von seiner Fähigkeit, sich im chemischen Entwickler

Dass im Lichte veränderte Chlorsilber kein metallisches Silber, sondern Silbersubchlorid enthält, und nach dem Behandeln mit chemischen Entwicklern zu Metall reducirt wird, zeigt folgender hübsche Versuch:

Werden zwei mit Chlorsilber-Collodion überzogene Glasstreifen gleich lange bis zur deutlichen Dunkelfärbung belichtet, hierauf der eine mit einem der unten angegebenen chemischen Entwickler behandelt, dann beide in Salpetersäure ($d = 1{\cdot}15$) gelegt, so bleibt der blos belichtete ganz unverändert, während das entwickelte Glas blank wird, weil sich metallisches Silber gebildet hatte, welches jetzt aufgelöst wurde.

IV. Über die Solarisationserscheinungen auf Chlorsilber.

Wir constatirten, dass das Chlorsilber in ähnlicher Weise der Solarisation unterworfen ist wie das Bromsilber; allerdings bedarf es hiezu einer relativ längeren Zeit. Wird nämlich Chlorsilber andauernd dem Lichte ausgesetzt, so steigt anfänglich die Fähigkeit sich im Entwickler zu reduciren, indem es sich zugleich allmälig dunkler färbt; bei weiterer Belichtung dunkelt es zwar weiter nach, jedoch die Fähigkeit, sich im Entwickler zu reduciren, nimmt allmälig wieder ab.

Diese Erscheinung beobachteten wir bei allen von uns untersuchten Entwicklern. Dass das bis zur Solarisation belichtete Chlorsilber von dem kurz belichteten auch in anderer Richtung vollständig verschieden ist, zeigt folgender Versuch:

Es wurde eine mit einer Chlorsilberschichte überzogene Platte unter der Photometerskala so lange belichtet, bis beim Entwickeln Grad 1 und 2 solarisirt erschien; eine andere ebenso lange belichtete Platte, wurde nach dem Belichten mit Salpetersäure ($d = 1{\cdot}33$) behandelt, bei darauf folgender Entwicklung zeigte sich aber gar keine Solarisationserscheinung.

Daraus geht hervor, dass das solarisirte Chlorsilber seinem Wesen nach von dem normal belichteten Chlorsilber verschieden ist, indem nur ersteres von Salpetersäure angegriffen wird, letzteres aber nicht.

---

zu reduciren (sogenannte Solarisation), was auf einen secundären Process beruht. Siehe Abschnitt IV.

Stark reducirende Lösungen bringen die Solarisations-Erscheinungen besser zum Vorschein, als schwach reducirende. Das verschiedene Verhalten des solarisirten und des normal belichteten Chlorsilbers gegen Reductionsmittel drückt sich in folgender Weise aus.

	Starker Entwickler und langandauernde Entwicklung	Schwacher Entwickler und kurz andauernde Entwicklung
Solarisirtes Chlorsilber	wird weniger durchgreifend reducirt, als normal belichtetes	wird stärker reducirt als normal belichtetes

V. Über die Analogie des latenten Lichteindruckes auf Chlorsilber mit jenem auf Bromsilber.

Bromkalium bringt im belichten Chlorsilber eine merkwürdige Veränderung hervor; das gedunkelte Chlorsilber verwandelt sich nämlich, ohne wesentliche Farbenveränderung in dunkles Bromsilber.

Eine ganz analoge Umwandlung konnten wir durch Behandlung mit Bromkalium an dem latenten Lichteindrucke auf Chlorsilber hervorbringen.

Es wurde ein mit Chlorsilber-Emulsion überzogener Glasstreifen so lange unter der Photometerskala belichtet, dass durch Entwicklung mit Ferrocitrat Grad 16 noch sichtbar geworden wäre; dieser Streifen wurde sodann durch einige Stunden in Bromkaliumlösung gelegt. Das latente Lichtbild liess sich jetzt nicht mehr mit dem für Chlorsilber geeigneten chemischen Entwickler (Ferrocitrat, neutrales Pyrogallol) hervorrufen, hingegen bei Behandlung mit den für Bromsilber passenden Entwicklern, wie Kaliumferrooxalat oder ammoniakalischem Pyrogallol, fand die Entwicklung des latenten Lichteindruckes vollständig statt.

Beim Behandeln mit Bromkalium findet also eine vollständige Substitution des Chlors durch Brom statt und das latente Chlorsilberbild lässt sich durch einfache Substitution des Chlors durch Brom in ein latentes Bromsilberbild umwandeln.

Hiedurch erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass in beiden Fällen die durch einen latenten Lichteindruck veränderten Silberverbindungen analog zusammengesetzt sind.

VI. Über jene Reductionsmittel, welche geeignet sind, den latenten Lichteindruck auf Chlorsilber zu entwickeln.

Im Allgemeinen wird Chlorsilber durch reducirende Agentien viel rascher zu Metall reducirt als Bromsilber, worauf schon in den „Beiträgen zur Photochemie des Bromsilbers“ [1] hingewiesen wurde.

Die für Bromsilber geeigneten Reductionsmittel, als: Kaliumferrooxalat, Pyrogallol + Ammoniak, Pyrogallol + Ätzkali, Pyrogallol + Ammoniumsesquicarbonat, Natriumhydrosulfit, Hydrochinon + Ätzammoniak, wirken auf Chlorsilber so energisch, dass nicht nur die belichteten Theile, sondern mehr oder weniger auch die nicht belichteten Theile desselben reducirt werden.

Für belichtetes Chlorsilber fanden wir nur schwächere Reductionsmittel geeignet; im Folgenden sind selbe in der Reihenfolge ihrer Brauchbarkeit angeführt:

1. Ammoniumferrocitrat bei Gegenwart von freier Citronensäure. [2]
2. Verdünnte Hydrochinonlösung + Ammoniumsesquicarbonat.[3]
3. Hämatoxylin + Ammoniumsesquicarbonat.
4. Neutrales Pyrogallol ($^1/_2$—1 Perc.)
5. Pyrogallol + Natriumbicarbonat.
6. Gallussäure + Ammoniak.

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth. Bd. LXXXI, pag. 679.

[2] Wir bedienen uns mit Vorliebe dieses Entwicklers und stellen denselben folgendermassen dar: 600 Grm. Citronensäure werden in der Wärme in 2 Liter Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt; hierauf werden 400 Grm. Citronensäure hinzugefügt und die Flüssigkeit auf 4 Liter verdünnt. 90 CC. dieser Lösung werden mit 30 CC. einer kalt gesättigten Eisenvitriollösung und 6 CC. Chlornatriumlösung 1:30 gemischt. Überschuss von Eisenvitriol drückt die Wirksamkeit des Entwicklers bedeutend herab. Das Natriumferrocitrat vermag bei diesem Verfahren das Ammoniumsalz nicht zu ersetzen.

[3] Auf 150 CC. Wasser, 0·3 Grm. Hydrochinon, 0·6 Grm. Chlornatrium und 1 Grm. Ammoniumsesquicarbonat.

Ein, wenn auch nur schwaches und unregelmässiges, Entwicklungsvermögen besitzen ferner noch:

Tannin + Ammoniak, Brenzcatechin + Ammoniumcarbonat, Resorcin + Ammoniumcarbonat, Glucose + Ätzkali, Natriumferrocitrat, Ferroacetat, Ferrosuccinat, Ammoniumferrotartrat.

Gar kein Entwicklungsvermögen besitzen:

Angesäuertes Pyrogallol, reines Tannin, Brenzcatechin, Resorcin, Hämatoxylin, Gallussäure, Morphinacetat, Eisenvitriol und viele andere unorganische Eisensalze etc.

Im Anschlusse an das oben Gesagte erscheinen noch folgende Bemerkungen von Belang:

Bei allen den angeführten Entwicklern ist ein Zusatz von 0·1—0·3 Perc. Chlornatrium höchst förderlich, um bei verlängerter Einwirkung des Reductionsmittels die Schwärzung der nicht belichteten Theile des Chlorsilbers hintanzuhalten. Zusatz von Bromkalium an Stelle des Chlornatriums ist nicht anzurathen, da es die Entwicklung verzögert, unter Umständen ganz aufhebt.

VII. Über die relative Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers und über den Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers auf dieselbe.

Das Chlorsilber mit chemischer Entwicklung braucht in allen uns vorgekommenen Fällen eine längere Belichtung, als das Bromsilber.

Um den latenten Lichteindruck auf Chlorsilber kräftig zur Entwicklung zu bringen, muss man je nach der Qualität der reducirenden Lösung 40—500mal länger belichten, als bei Bromsilber (mit Ferroxalat-Entwicklung).

Ähnlich wie beim Bromsilber erweist sich die Lichtempfindlichkeit des mit chemischer Entwicklung combinirten Chlorsilbers, als eine Function der Beschaffenheit des Chlorsilbers und jener des Entwicklers. Im Allgemeinen fanden wir, dass die erforderliche Belichtungszeit um so geringer ist, je concentrirter der Entwickler ist, je energischer er reducirend wirkt und je länger seine Einwirkung dauert. Mit Bezug auf den letzteren Punkt namentlich, ist es aber schwierig, absolut genaue Angaben über die

jedem Entwickler entsprechenden Expositionszeiten zu machen; den folgenden Zahlen jedoch kommt eine ziemlich grosse Genauigkeit zu, da sie das Mittel von vielen Versuchen sind.

Wir bringen in nachstehender Tabelle eine vergleichende Zusammenstellung des Chlorsilbers mit andern Silberverbindungen, wobei die für Bromsilber mit chemischer Entwicklung erforderliche Belichtungszeit = 1 und die dem entsprechende Lichtempfindlichkeit = 100 angenommen wurde.

Zur Berechnung der weiteren Daten gingen wir von der Voraussetzung aus, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional sei, mit der zur Hervorbringung eines beobachteten Effectes nöthigen Belichtungszeit.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass bei den anzuführenden Silberverbindungen kein überschüssiges Silbernitrat vorhanden war, sondern dass bei ihrer Darstellung lösliche Bromide respective Chloride und Jodide vorwalteten; ausgenommen sind nur diejenigen, bei welchen das Lichtbild auf physikalischem Wege entwickelt wurde.

Lichtempfindliche Substanz		Nöthige Belichtungszeit, um ein kräftiges Lichtbild hervorzubringen	Lichtempfindlichkeit der Verbindung
Bromsilber mit chem. Entwicklung	(Kaliumferrooxalat)	1	100
Bromsilber mit physikalischer Entwicklung	(nasses Collodionverfahren)	5—7	16—25
Jodsilber mit chem. Entwicklung	(Kaliumferrooxalat)	—	0
Jodsilber mit physik. Entwicklung	(nasses Collodionverfahren)	4—5	20—25
Chlorsilber mit chemischer Entwicklung	Ammoniumferrocitrat	50	2
	Pyrogallol	100	1
	Hydrochinon + Ammoniumcarbonat	150	0·7
	Hämatoxylin + Ammoniumcarbonat	500	0·2
Chlorsilber ohne Entwicklung	Entstehen eines nach dem Fixiren kräftig erscheinend. Bildes	18000—45000	0·002—0·006
	Beginn der oberflächlichen Schwärzung	150—200	0·5—0·7

VIII. Einfluss des molecularen Zustandes des Chlorsilbers und der Qualität des Entwicklers auf die Farbe des reducirten metallischen Silbers.

Wie schon erwähnt, wird das mit chemischen Entwicklern behandelte Chlorsilber an den vom Lichte getroffenen Stellen zu metallischem Silber reducirt. Obwohl letzteres keine organische Substanz beigemengt enthält (namentlich bei Entwicklung mit Ammoniumferrocitrat[1]), erscheint es doch in dünner Schichte und bei durchfallendem Lichte betrachtet, je nach der Operationsmethode in den verschiedensten Farben.

Kurz angedeutet, fanden wir folgende Gesetzmässigkeit bei unseren zahlreichen Versuchen zum Ausdrucke kommen:

1. Das längere Zeit in der Wärme digerirte, sowie das mit ammoniakalischem Silbernitrat dargestellte Chlorsilber, welches also in beiden Fällen eine moleculare Veränderung erlitten hat (siehe sub IV), gibt ein dunkler gefärbtes Silber als gewöhnliches ganz analog entwickeltes Chlorsilber. Letzteres liefert metallisches Silber, welches mehr zu gelben, rothen bis rothbraunen Tönen neigt; ersteres gibt dunkelbraune, schwarzviolette bis schwarze Töne.
2. Der Ammoniumferrocitrat-Entwickler gibt bei dem gewöhnlichen Chlorsilber rothbraun, bei dem modificirten schwarzbraun gefärbtes Silber.
3. Hydrochinon + Ammoniumcarbonat reducirt das Chlorsilber in beiden Modificationen mit rother bis roth-violetter Farbe.
4. Pyrogallol, Gallussäure + Ammoniumcarbonat geben braungefärbtes Silber.
5. Je kürzer das Chlorsilber belichtet wurde und je langsamer sich das latente Bild entwickelte, desto dunkler wird die Farbe. Kurz entwickelte Schichten nehmen immer hellere Farbentöne an.

---

[1] Nachweisbare Mengen organischer Substanz fanden aber sich vor, wenn mit Hämatoxylin entwickelt wurde. Die hiebei angewendeten Mischungsverhältnisse sind folgende: Wasser 130 CC., Hämatoxylin 0·5 Grm., Chlornatrium 0·5 Grm., Ammoniumcarbonat 0·5 Grm.

Offenbar hängt die Farbe der Silberschichte in den einzelnen Fällen hauptsächlich von der molekularen Beschaffenheit, welche das Silber bei der Reduction erhielt, ab.

IX. Über die Bedeutung des Chlorsilbers mit chemischer Entwicklung für die Photographie.

Die Regelmässigkeit, womit das belichtete Chlorsilber mit den oben genannten chemischen Entwicklern, Lichtbilder zu erzeugen gestattet, macht es zur Verwendung in der Photographie vorzüglich geeignet.

Wohl wird es an Lichtempfindlichkeit vom Bromsilber mit chemischer Entwicklung und vom Jodsilber mit physikalischer Entwicklung übertroffen, so dass es zu Aufnahmen in der Camera nicht empfohlen werden kann; immerhin hat aber Chlorsilber-Gelatine eine genügende Lichtempfindlichkeit, um bei directem Gaslichte in 20—30 Minuten nach einem photographischen Negative ein vollständig ausgearbeitetes Positiv zu geben.

Der Vorzug des Chlorsilber-Copirverfahrens mit Entwicklung, liegt hauptsächlich darin, dass er Bilder von ausserordentlicher Zartheit und Brillanz, mit ungewöhnlich schönen warmen Tönen liefert, und dadurch unter den photographischen Copirverfahren eine hervorragende Stelle einnimmt.

Als besonders geeignet erscheint es zur Herstellung von Dispositiven auf Glas nach photographischen Negativen; derartige Bilder übertreffen in jeder Beziehung die nach den bisher bekannten Methoden erzeugten.

Von jenen nach dem Pigmentverfahren (Gelatine mit Kaliumbichromat und Pigmenten) hergestellten, haben sie den Vortheil der Kornlosigkeit und der rascheren Herstellung voraus.

Erstere Eigenschaft macht sie hauptsächlich zum Vergrösserungsprocess, zu Projectionsbildern verwendbar; letztere ist besonders bei trüben Wetter von unschätzbarem Vortheile.

Sorgfältig angestellte Versuche ergaben, dass zur Erzielung gleich dichter Lichtbilder, bei unserem Verfahren eine Belichtung von 5 Secunden genügend, während bei dem Pigmentverfahren hiezu eine Belichtung von 8 Stunden nöthig war.

Wollte man durch directe Schwärzung des Chlorsilbers, ein gegenwärtig sehr häufig geübtes Verfahren, ähnliche Resultate

erhalten, wie bei unserem Verfahren mit Entwicklung, so müsste man, wie aus der vorhergehenden Tabelle ersichtlich ist, 900mal länger belichten, was übrigens noch sehr gering berechnet ist.

Vor dem empfindlicheren Bromsilber hat das Chlorsilber zu den angegebenen Zwecken den Vorzug, modulirtere Bilder zu geben und bei der Entwicklung leichter controlirt werden zu können.

Das Fixiren der auf Chlorsilber entwickelten Bilder erscheint am geeignetsten durch unterschwefligsaures Natron; Cyankalium wirkt zu energisch und löst leicht die zarteren Bildstellen auf.

Durch Behandlung mit Goldlösungen lässt sich die Farbe der Bilder nach Belieben modificiren.

Schliesslich bemerken wir, dass die gegenwärtige ungünstige Jahreszeit uns hinderte, die Wirkungen des Sonnenspectrums auf Chlorsilber mit chemischer Entwicklung zu studiren und die Lösung der damit zusammenhängenden Fragen ins Auge zu fassen; wir behalten uns jedoch vor, diese Untersuchungen durchzuführen und die Resultate derselben nachträglich vorzulegen.

Wien, Photographische Anstalt des k. k. technischen und administrativen Militär-Comité.

Über ein neues Derivat der Gallussäure und dessen Anwendung zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure.

Von **Dr. Johann Oser** und **Wilhelm Kalmann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

In einer früheren Abhandlung[1] über die Einwirkung von übermangansaurem Kali und Schwefelsäure auf Gallussäure, wurde von dem Einen von uns die Bildung einer gelbgefärbten krystallinischen Verbindung nachgewiesen, welcher die Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_8$ beigelegt wurde, und für welche wir wegen ihrer Beziehungen zur Ellagsäure den Namen Tetrahydroellagsäure vorschlagen. An demselben Orte wurde schon erwähnt, dass durch Schmelzen mit Ätzkali daraus ein neuer krystallinischer Körper erhalten werden könne, welcher damals wegen Mangels an Substanz nicht weiter untersucht werden konnte, und über welchen nun hier Weiteres mitgetheilt werden soll.

Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, verschmilzt man in kleinen Portionen mit der fünffachen Menge von Ätzkali so lange, bis die Schmelze an den Rändern der Silberschale eine dunkelrothviolette Färbung zeigt und eine gezogene Probe beim Absättigen mit Schwefelsäure nicht mehr einen lichtorangegelben, sondern einen grünlichgelben Niederschlag liefert. Es wird hierauf die ganze Schmelze ebenso behandelt, und die beim Ansäuern mit Schwefelsäure sich ausscheidende Substanz auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Rohsubstanz wird in kochendem Wasser gelöst und fällt dann beim Abkühlen in feinen mikroskopischen Nadeln heraus. Nach auf diese Art wiederholter Reinigung erhält man eine Ausbeute von beiläufig 11% des Ausgangsproductes.

[1] Sitzungsberichte d. k. Akad. d. Wissenschaften, Bd. LXXII, II. Abth., October-Heft, Jahrgang 1875.

Die reine Substanz hat eine grünlichgelbe Farbe und ist frei von Krystallwasser. In einem Strome von Wasserstoffgas kann sie bis auf 200° C. ohne Veränderung erhitzt werden, zwischen 200—220° C. beginnt sie ohne Farbenänderung schwach zu sublimiren, zwischen 220—230° C. färbt sie sich dunkler, und über diese Temperatur hinaus tritt volle Zersetzung ein.

Die Analyse der bei 160° C. im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0·3625 Grm. Substanz lieferten 0·730 Grm. Kohlensäure und 0·101 Grm. Wasser.

0·3605 Grm. Substanz gaben 0·7255 Grm. Kohlensäure und 0·100 Grm. Wasser.

0·2867 Grm. Substanz gaben 0·5749 Grm. Kohlensäure und 0·0811 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	54·92	54·89	54·69
H	3·096	3·082	3·143.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{14} H_{10} O_8$, welche verlangt

	$C_{14} H_{10} O_8$	Gefunden im Mittel
C	54·90	54·83
H	3·27	3·11.

Es kommt hiernach dieser Verbindung dieselbe Formel zu wie jener, aus der sie durch Schmelzen mit Ätzkali erhalten wurde, und hat hiernach dabei nur eine molekulare Umlagerung stattgefunden. Dass hier nicht mehr die ursprüngliche Substanz vorliegt, zeigt nicht blos das wesentlich verschiedene Aussehen derselben, sondern auch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien.

Sie ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, in viel höherem Grade in Alkohol, in Äther weniger als in Alkohol. In kochendem Wasser ist sie in bedeutender Menge löslich und fällt beim Abkühlen krystallinisch heraus. Unter bisher noch nicht näher ermittelten Umständen tritt eine Ausscheidung oft erst nach mehreren Tagen ein, kann aber durch Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zur erkalteten Lösung schon nach wenigen Minuten hervorgerufen werden.

In wässriger Lösung gibt sie mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, welche bei vorsichtigem Zusatze von kohlensaurem Natron nur etwas heller wird. Mit Eisenvitriol-Lösung entsteht eine olivengrüne Färbung der Flüssigkeit.

Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit einer ebensolchen von essigsaurem Kupferoxyd nur eine geringe Trübung, mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen gelbgrünen Niederschlag, der auf dem Filter rasch eine dunkelbraune Färbung annimmt.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien. Setzt man zu der in Wasser aufgerührten Substanz successive Ätzkali- oder Ätznatronlösung hinzu, so tritt anfangs nur eine Lösung mit olivengrüner Färbung ein, wenn aber einmal Ätzalkalien im Überschusse vorhanden sind, so färbt sich die Lösung, besonders schnell beim Schütteln mit Luft, karminroth. Diese rothe Lösung ist sehr stark tingirend; wenige Tropfen derselben genügen, um eine grosse Menge von Wasser damit deutlich roth zu färben. Durch Einleiten von Kohlensäure im Überschusse wird diese Färbung durchaus nicht modificirt, beim vorsichtigen Zusatze von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure schlägt bei dem geringsten Säureüberschusse die Farbe ohne Zwischennuancen aus roth in gelb um. Nach diesen Eigenschaften empfiehlt sich die durch Ätzalkalien an der Luft oxydirte Lösung nach der genauen Neutralisation durch Säuren als Indicator bei der Titrirung von Soda und Pottasche, indem man damit neben der aussergewöhnlich scharfen Fixirung des Neutralisationspunktes auch noch den Vortheil hat, die beim Titriren freiwerdende Kohlensäure, welche die Farbe hier ganz unbeeinflusst lässt, nicht durch Kochen entfernen zu müssen.

Die Empfindlichkeit des Körpers gegen alkalisch reagirende Substanzen ist so gross, dass minimale Mengen derselben, die in der Luft enthalten sind, beim Auswaschen der Rohsubstanz auf dem Filter eine Rothfärbung des letzteren hervorrufen. Diese Reaction beschränkt sich nicht blos auf die Alkalien und deren Carbonate, sie wird schon durch geringe Mengen von Calcium- oder Magnesiumcarbonat, die im Wasser, gleichgiltig ob für sich oder in Kohlensäure gelöst, vorhanden sind, hervorgerufen. Gibt man beispielsweise zu gewöhnlichem Brunnen- oder Quellwasser einige Cubikcentimeter des nach der beschriebenen Weise hergestellten Indicators hinzu, so färbt sich dasselbe sehr deutlich roth,

und tritt diese Rothfärbung ebenso auf, wenn man etwas der kalten wässerigen Lösung der ursprünglichen Substanz, die eine schwach gelbe Farbe hat, hinzusetzt und mit Luft einige Zeit in Berührung lässt. Es lag nahe, dieses Verhalten zur Ermittlung der in einem Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure zu benützen. Bis jetz wurde diese Bestimmung entweder direct durchgeführt durch Eindampfen von 1000 CC. Wasser auf einen kleinen Rest und Titriren desselben unter Anwendung von Lakmustinctur durch Salzsäure oder Salpetersäure, oder indirect durch Rechnung aus der Menge der direct bestimmten Basen und der neben der Kohlensäure vorhandenen Säuren [1].

Die erste dieser Methoden gibt, abgesehen davon, dass man hier vor dem Titriren die Mühe des Eindampfens hat, bei Wässern, welche Chlormagnesium enthalten, zu hohe Zahlen und ist auch bei solchen, wo kohlensaures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge vorhanden ist, ungenau.

Bei der zweiten Methode ist die Verlässlichkeit des Resultates abhängig von der Genauigkeit der vorausgegangenen Bestimmungen, und können sich die dabei stattgefundenen Fehler unter Umständen bis zu beträchtlicher Höhe summiren, abgesehen davon, dass man dann auch keine Controle für die Richtigkeit der Gesammtanalyse hat.

Eine andere Methode der Bestimmung der gebundenen Kohlensäure ist die, dass man zuerst die Gesammtkohlensäure und nach der Methode von v. Pettenkofer die freie und halbgebundene Kohlensäure bestimmt, woraus sich dann die gebundene Kohlensäure aus der Differenz ergibt. [2] Da aber eine jede dieser Bestimmungen viele Fehlerquellen darbietet und auch umständlich ist, so ist auch dieser Weg durchaus nicht zu empfehlen. Man kann daher wohl behaupten, dass gute Methoden zur Ermittlung der gebundenen Kohlensäure bisher noch fehlen. Mittelst des neuen Indicators lässt sich diese Bestimmung nun sehr rasch und, wie aus den folgenden Beleganalysen hervorgeht, auch mit grosser Genauigkeit durchführen. I. Chemisch reines Calciumcarbonat wurde in Wasser aufgeschlämmt und durch einige

---

[1] Fresenius quant. Analyse VI. Aufl., Bd. II., pag. 164.

[2] Mohr Titrirmethode IV. Aufl., pag. 576.

Stunden aus Magnesit und Schwefelsäure entwickelte gewaschene Kohlensäure durchgeleitet und hierauf filtrirt.

50 CC. des Filtrates zur Trockene eingedampft ergaben einen Rückstand von 0·0614 Grm. $CaCO_3$. In 50 CC. desselben Filtrates wurden nach Zugabe von 2 CC. des Indicators durch Titrirung mit Salzsäure gefunden 0·0617 Grm. $CaCO_3$.

II. Durch Zugabe neutraler Salze, wie $CaSO_4$, $CaCl_2$, K_2SO_4, KCl, Na_2SO_4, NaCl wird die Empfindlichkeit der Reaction durchaus nicht beeinflusst:

50 CC. einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäure hältigem Wasser ergaben einen Trockenrückstand von 0·0329 Grm. $CaCO_3$.

50 CC. derselben Lösung nach Zusatz obiger Salze titrirt ergaben einen Gehalt von 0·0324 Grm. $CaCO_3$.

50 CC. derselben Lösung ohne Zusatz von Salzen titrirt ergaben 0·0326 Grm. $CaCO_3$.

III. 50 CC. einer wie oben dargestellten Lösung von Magnesiumcarbonat ergaben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, zur Trockene gebracht und schwach geglüht 0·0526 Grm. $MgSO_4$, entsprechend 0·0368 Grm. $MgCO_3$. Durch Titration wurden in derselben Menge gefunden 0·0365 Grm. $MgCO_3$.

Der Zusatz von neutralen Salzen hatte auch hier auf das Resultat durchaus keinen Einfluss:

50 CC. der Lösung von Magnesiumcarbonat direct titrirt ergaben 0·06153 Grm. $MgCO_3$.

50 CC. derselben Lösung nach Zusatz von neutralen Salzen titrirt 0·06150 Grm. $MgCO_3$.

IV. In 50 CC. einer Lösung von Calcium- und Magnesiumcarbonaten in CO_2 hältigem Wasser, wurden diese in Sulfate verwandelt, nach dem Trocknen und schwachen Glühen die darin enthaltene Schwefelsäure bestimmt und auf Kohlensäure gerechnet, und dann in 50 CC. der Lösung die gebundene Kohlensäure durch Titriren mit Salzsäure bestimmt:

Lösung *a)*: Gefunden $BaSO_4 = 0·0770$ Grm. entsprechend 0·0145 Grm. CO_2.

Durch Titriren gefunden 0·0138 Grm. CO_2.

Lösung *b)*: Gefunden 0·1120 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0·0211 Grm. CO_2.

Durch Titriren gefunden 0·0203 Grm. CO_2.

V. Die Bestimmung der gebundenen Kohlensäure in Wässern wird selbst durch in Kohlensäure gelöstes kohlensaures Eisenoxydul oder Manganoxydul nicht gehindert, indem auch diese durch den Indicator angezeigt werden, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht:

Es wurde gewaschene Kohlensäure durch Wasser hindurchgeleitet, in welchem Eisenfeilspäne aufgerührt wurden. Nach dem Filtriren der Lösung wurde gefunden:

In 50 CC. mit Chamäleonlösung titrirt 0·00876 Grm. $FeCO_3$.

In 50 CC. mit Salzsäure titrirt 0·00910 Grm. $FeCO_3$.

In einer Auflösung von kohlensaurem Manganoxydul in kohlensäurehältigem Wasser wurde das Mangan durch Eindampfen und Glühen als Manganoxyduloxyd, dann aber auch direct durch Titriren bestimmt:

50 CC. der Lösung gaben 0·0100 Grm. Mn_3O_4 entsprechend 0·0150 Grm. $MnCO_3$.

50 CC. der Lösung mit Salzsäure titrirt, ergaben 0·0149 Grm. $MnCO_3$.

VI. In einem Brunnenwasser der Station Steinach wurde die gebundene Kohlensäure nach der directen Methode (Fresenius quant. Analyse, VI. Aufl., Bd. II., pag. 164) bestimmt, und in 1 Liter desselben 0·0105 Grm. gebundene Kohlensäure gefunden. $^1/_4$ Liter desselben Wassers, direct mit dem Indicator versetzt und mit Salzsäure titrirt, ergab für 1 Liter 0·0092 Grm. gebundene Kohlensäure.

Von Luckow wurde schon im Jahre 1862 die Cochenilletinctur zur Bestimmung des im Wasser gelösten kohlensauren Kalkes vorgeschlagen. [1]

Es ist dieselbe aber bei eisenhältigen Wässern nicht anwendbar, und zeigt auch beim Übergang der zu titrirenden Flüssigkeit aus dem basischen in den saueren Zustand einen weitaus nicht so deutlichen Farbenwechsel wie unser Indicator, sowie auch

[1] Zeitschrift f. anal. Chemie, I., pag. 386.

freie Kohlensäure den Farbenton, wenn auch in einem geringeren Grade wie bei Lakmus, aber doch in erheblichem Masse stört.

Unter Anwendung unseres Indicators kann auch die bleibende Härte eines Wassers auf einem einfacheren als dem gewöhnlichen Wege bestimmt werden. Man braucht hierbei nur die durch Titriren ermittelte gebundene Kohlensäure auf Kalk zu rechnen und von der durch einen zweiten Versuch nach der Methode von Clark ermittelten und in Kalk ausgedrückten Gesammthärte abzuziehen, um dadurch die bleibende Härte zu erfahren.

Untersuchungen über Kynurensäure.

Von Dr. **M. Kretschy.**

I. Abhandlung.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Das überaus kostbare Materiale zu den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen, die Kynurensäure selbst, ist seinerzeit von Herrn Professor Schneider gesammelt und mir von ihm in zuvorkommendster Weise überlassen worden. Es sei mir gestattet, demselben hiemit für dieses unschätzbare Geschenk meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Die erste zuverlässige empirische Formel der Kynurensäure, welche bekanntlich Liebig im Hundeharn entdeckte, stellte F. C. Schneider[1] auf. Auf Grund einer grossen Zahl von Analysen des Baryumsalzes dieser Säure berechnete er die Formel derselben mit $C_{20}H_9NO_6$, d. i. nach neuerer Schreibweise mit $C_{10}H_9NO_3$.

Im Jahre 1872 ertheilten O. Schmiedeberg und O. Schultzen[2] auf Grund neuer Analysen der Kynurensäure die Formel $C_{20}H_{14}N_2O_6$, wornach das Molecül verdoppelt und 2H aus Schneider's Formel eliminirt erscheinen.

Es gelang mir vor etwa $1^1/_2$ Jahren, die Kynurensäure als ein Chinolinderivat zu erkennen, und ich habe darüber in einer vorläufigen Mittheilung (Septemberheft der deutsch. chem. Ges. 1879) berichtet. Diese Mittheilung enthält bereits implicite, was ich nunmehr ausführlich nachweisen werde, nämlich, dass der Kynurensäure die empirische Formel $C_{10}H_7NO_3$ zukomme, dass sie eine Chinolinoxysäure und das Kynurin ein Chinolinphenol sei.

Leider hielten der Wunsch nach möglichster Vollständigkeit, und, nebst manchem Missgeschicke, zuletzt eine mehrmonatliche Arbeitsunfähigkeit die Publication allzulang auf.

---

1 Sitzungsber. der k. k. Akad. d. Wiss. 59, 24.

2 Ann. der Chem. & Pharm. 164. S. 155.

Erhitzt man Kynurensäure auf ihre Schmelzpunktstemperatur, so gibt sie, wie O. Schmiedeberg und O. Schulzen[1] fanden, Kohlensäure ab und es hinterbleibt eine krystallinische Verbindung, welche die Entdecker Kynurin nannten. Erhitzt man Kynurin oder, was dasselbe ist, Kynurensäure mit Zinkstaub zur Rothgluth, so wird auch der O des Kynurin fortgenommen, und es destillirt Chinolin über.

Kynurensäure.

Da ich ausser dem vom Herrn Hofrathe Prof. Schneider überlassenen Materiale auch selbst Dargestelltes verarbeitete, so bin ich in der Lage, über die Gewinnung der Säure einiges zu berichten.

Der mit abgebrühtem Fleische reichlich und nahezu ausschliesslich zu nährende Hund muss abgerichtet werden, seinen Harn zur bestimmten Stunde in ein Gefäss zu entleeren. Der Harn wird sofort filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, die Harnmengen je eines Tages vereinigt und etwa 24 Stunden stehen gelassen. In der Regel trübt sich der angesäuerte Harn erst nach Stunden, und dann plötzlich. Die Trübung setzt sich allmählig am Boden des Gefässes und an den Wänden, wo der Glasstab dieselben beim Umrühren berührte, als gelblich- oder bräunlichgrüner Niederschlag ab. Derselbe ist seiner Hauptmenge nach Kynurensäure nebst etwas Schwefel. Lässt man nach dem Abfiltriren des Niederschlages das Filtrat noch weiter durch mehrere Stunden stehen, so erfolgt meist abermals eine Trübung in Form einer flockigen Ausscheidung. Dieselbe unterscheidet sich dem Ansehen nach nicht vom ersten Niederschlage, enthält wieder Schwefel, ist aber ihrer Quantität nach verschwindend klein. Man trennt durch Decantiren, sammelt die Fällungen etwa von je fünf Tagen auf einem Filter, und wäscht jedesmal sehr gut aus. Nach fünf Tagen ist bereits so viel compacter Rückstand auf dem Filter, dass es verlohnt oder doch gerathen ist, dasselbe zu wechseln. Der lufttrockene Filterinhalt reibt sich leicht vom Filter ab, er wird sofort zur Befreiung vom Schwefel in verdünntem kalten Ammoniak, oder in kohlensaurem Ammon gelöst,

[1] l. c.

wieder gefällt etc. Die Filterpapiere sammelt man, um die im Laufe eines Monats nicht unbeträchtlichen Mengen von mechanisch nicht ausbringbarer Kynurensäure zu gewinnen. Im Wesentlichen verfuhr nach dieser Methode auch Prof. Schneider.

Mein Versuchshund, der annähernd 34 Kilogrm. wiegt, und der täglich 1 Kilo vom besten Pferdefleisch, circa 70 Grm. Brot und 1 Liter Wasser bekommt, lieferte, erst nachdem er ungefähr einen Monat in dieser Fütterung gestanden, reichlichere Mengen der Säure (0·8 Grm. Rohsubstanz per Tag). Den ersten Monat der Fütterung betrug die Ausbeute circa 0·1 Grm. per Tag.

Nach Schneider's und nach eigenen Erfahrungen ist die Reinigung der Säure nicht bloss schwierig, sondern auch kostspielig, da sie nur mit ziemlichem Materialverluste bewerkstelligt werden kann. Schneider reinigte, indem er die verdünnte Lösung des Ammonsalzes mit guter Thierkohle kochte und in verdünnte heisse Salzsäure filtrirte, oder er stellte mittelst verdünnter Lösungen von Ätzbaryt oder Ätzkalk die betreffenden Salze dar, liess krystallisiren, löste, fällte wieder etc.

Die Vereinigung von fractionirter Krystallisation mit Ausfällungsmethode leistete auch mir die besten Dienste. Arbeitet man mit dem Ammonsalze und hat überschüssiges Ammon in Lösung, so ist wohl zu beachten, dass diese Salzlösung, die Kynurensäure mag nun roh oder bereits mehrfach gereinigt sein, leicht einer weitgehenden Zersetzung schon nach einem eintägigen Stehen verfallen kann, namentlich in der wärmeren Zeit.

Zur Darstellung des für die Analysen nöthigen Materials wählte ich die weissesten Portionen der Säure Schneider's, und folgte in der Reinigung den Autoren O. Schmiedeberg und O. Schultzen, welche mit Ammon lösten, unter Zusatz von Thierkohle erwärmten und die heisse, verdünnte Lösung mit Essigsäure fällten. Nach etwa achtmaliger Ausführung dieses Verfahrens zu reinigen, bekam ich eine nahezu farblose Salzlösung (— weisse, anscheinend also sehr reine Kynurensäure löst sich in Ammoniak mit mehr minder dunkler Farbe), dieselbe mit Essigsäure angesäuert und auf dem Wasserbad über Nacht auskühlen gelassen, lieferte eine prachtvolle Krystallisation von brillantglänzenden, längeren Nadeln, welche die Schale erfüllten.

Analysen, welche in den verschiedenen Intervallen dieser Reinigung ausgeführt wurden, zeigten bald, dass die Zahl für den Kohlenstoff, die anfangs viel zu niedrig gefunden wurde, stetig etwas zunehme, bis sie endlich innerhalb der Grenze der Analysefehler stehen blieb. Die Zahl für den Wasserstoff hingegen fand ich vom Anfang an nahezu constant.

Bemerkenswerth ist, dass mit der Reinheit der Säure auch die Haltbarkeit ihres Silbersalzes zunimmt, welche schliesslich sogar die des Chlorsilbers erheblich übertreffen dürfte.

Proben der erhaltenen Krystallisation hatte Prof. v. Lang die Güte zu messen. Er theilt mit:

„Die sehr schmalen Nadeln sind wahrscheinlich rhombische Prismen; da mit Sicherheit keine anderen Flächen beobachtet wurden, so bleiben die Elemente theilweise unbestimmt. Für das beobachtete Prisma ist

$$a : b = 1 \cdot 282 : 1.“$$

Die Nadeln schmolzen unter leichtem Schäumen bei 257 bis 258°;[1] sie führen 1 Molecül Krystallwasser und gaben dasselbe bei 140° bis 145° ab:

1·3084 Grm. lufttrockener Kynurensäure bei 140° getrocknet, verloren H_2O 0·1151 Grm.,; in Procenten 8·79.

0·3095 Grm. lufttrockener Kynurensäure bei 145° getrocknet, verloren Wasser 0·0273 Grm; in Procenten 8·88.

	$C_{10}H_7NO_3 + H_2O$		
	Berechnet	Gefunden	
H_2O	8·69	8·79	8·88

Die Verbrennungsanalyse gab genau die Procentzahlen der Formel nach O. Schmiedeberg und O. Schultzen:

0·2330 Grm. getrockneter Säure gaben Kohlensäure 0·5429 Grm., Wasser 0·0814 Grm., auf 100 berechnet C = 63·54, H = 3·88.

0·2820 Grm. getrockneter Säure gaben Kohlensäure 0·6550 Grm., Wasser 0·0991 Grm., auf 100 berechnet C = 63·34, H = 3·90.

[1] Nach den genannten beiden Autoren schmilzt die Kynurensäure bei 265—266°; da sie kein haltbares („traitables“) Silbersalz erhalten konnten, muss ich mein Präparat für das reinere ansehen.

0·3140 Grm. getrockneter Säure lieferten N 20·8 CC. bei 12·8° C und 736·231 reducirtem Barometerdruck; d. i. N = 0·0239091 Grm., auf 100 berechnet 7·68.

	$C_{10}H_7NO_3$ Berechnet	Gefunden	
C =	63·49	63·54	63·34
H =	3·70	3·88	3·90
N =	7·40	7·68	—
O =	25·41	—	—
	100		

$C_{10}H_9NO_3$ würde verlangen:

C . . . 62·82
H . . . 4·71
N . . . 7·32
O . . . 25·15

Die Kynurensäure löst sich fast nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser. 1000 Theile Wasser von 99·6° lösten im Mittel 0·9 Theile.

Sie löst sich leicht in freiem Alkali in der Kälte, ebenso in kohlensaurem Ammon; beim Erwärmen mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kalk und Wasser treibt sie deren Kohlensäure aus. Sie bildet gut charakterisirte neutrale Salze; ein basisches Salz konnte nicht erhalten werden.

Barytsalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2\,Ba + 4^1/_2H_2O$. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser schwer, weit leichter in heissem löslich. Es krystallisirt in Schüppchen oder in Nadeln. Das rohe Barytsalz krystallisirt in glimmerartigen, stark glänzenden Schuppen, die, wenn sie in grösserer Menge vereinigt sind, einen eigenthümlichen, charakteristischen Metallglanz zeigen. Das Barytsalz zur Analyse wurde aus reiner Säure durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryt dargestellt. Es wurde in 1^{cm} langen, seidenglänzenden, etwas geschwungenen, pfriemenähnlichen dickeren Nadeln erhalten. O. Schmiedeberg und O. Schultzen geben den Krystallwassergehalt desselben mit 9·52 Procenten an und berechnen daraus $3H_2O$, ich habe gefunden:

0·2912 Grm. kynurensaures Baryum, welches nach dem Absaugen zwei Tage zwischen trockenem Filterpapier an der

Luft gelegen, verloren bei 145°C. 0·0385 Grm. H_2O, d. i. in Procenten 13·22.

0·3088 Grm. desselben Salzes, welche sieben Tage lang zwischen trockenem Filterpapier gelegen, verloren bei 155°C. 0·0403 Grm. Wasser oder in Procenten 13·05.

0·9202 Grm. eines von Prof. Schneider dargestellten, sehr schönen Baryumsalzes, das viele Jahre gelegen hatte, verloren bei 145°C. 0·1209 Grm. H_2O, d. i. in Procenten 13·13.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$			
	Berechnet	Gefunden		
H_2O...	13·64	13·22	13·05	13·13

Beim Stehen über Schwefelsäure scheint nahezu 1 Molecül Wasser zu entweichen.

0·2676 Grm. eines sieben Tage über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150—155° 0·0310 Grm. Wasser.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H_2O...	10·94	11·50

Die Analyse des getrockneten Baryumsalzes ergab:

0·2527 Grm. Substanz gaben Kohlensäure 0·4093 Grm; CO_3Ba—0·0972 Grm., H_2O—0·0554 Grm.

Den 0·0972 Grm. CO_3Ba entspricht Kohlensäure 0·021709 Grm. und Baryum = 0·067595 Grm., auf 100 berechnet C—46·51, H—2·43, Ba—26·74.

0·2366 Grm. getrockneten Baryumsalzes verglüht gaben CO_3Ba—0·095 Grm.; in Procenten Ba = 26·60.

0·2642 Grm. getrockneten Baryumsalzes gaben 12·7 CC. N bei 13·7°C. und 731.24 Mm. reducirter Barometerhöhe, d. i. N = 0·014621 Grm.; in Procenten N = 5·53.

	$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$		
	Berechnet	Gefunden	
C...	46·78	46·51	
H...	2.34	2.43	
Ba..	26·70	26·75	26·60
N...	5·45	5·53	
O...	18·71	—	

Da Schneider seine Formel ausdrücklich auf die Analyse des Baryumsalzes stützte, so führe ich zum Vergleiche auch das Baryumsalz nach seiner Formel an. Dasselbe verlangt:

$(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$

C...	46·42
H...	3·09
Ba..	26·49
N...	5·41
O...	18·56

Die Versuche, ein basisches Baryumsalz herzustellen, gaben ein negatives Resultat, wie den genannten beiden Autoren. Bringt man, um das Waschen auf ein Minimum einschränken zu können, in eine heisse Lösung des neutralen Salzes nur sehr wenig mehr als die berechnete Menge von Ätzbaryt, so erstarrt beim Erkalten die Salzlösung in Form aufgequollener, zu Kugeln radiär vereinigter Fäden, Pilzvegetationen ähnlich. Diese Krystallisation ist ganz eigenthümlich, ich bin ihr sonst nie beim Barytsalz begegnet. Sie ist aber nicht analytisch fassbar; je nach der Dauer des Waschens hat das Salz mehr oder weniger Baryum und zeigt endlich den Barytgehalt des neutralen Salzes.

Kalksalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$ durch Erwärmen von Kynurensäure mit kohlensaurem Kalk und etwas Wasser dargestellt, stellt es feine, seidenglänzende, schneeweisse Nadeln dar, welche in heissem Wasser löslicher sind als das Barytsalz. Sie krystallisiren mit 2 Molecülen Krystallwasser.

0·2825 Grm. des lufttrockenen Kalksalzes bei 145° getrocknet, verloren 0·0225 Grm. Wasser, in Procenten 7·96,

0·2792 Grm. des lufttrockenen Kalksalzes bei 140—145° getrocknet, verloren 0·0225 Grm. Wasser, in Procenten 8·05.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 2H_2O$

	Berechnet	Gefunden	
H_2O...	7·96	7·96	8·05

Die Kalkbestimmung ergab:

0·260 Grm. des getrockneten Kalksalzes gaben CO_3Ca 0·0630, entsprechend Ca — 0·0252, d. i. in Procenten Ca = 9·69.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Ca$

	Berechnet	Gefunden
Ca...	9·61	9·69

Die Kalkbestimmung wurde zugleich benützt, um das Verhalten des Kalksalzes beim Erhitzen für sich zu erfahren. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrome schwach geglüht. Sobald die Erhitzung so weit vorgeschritten ist, dass das Salz dunkler wird, erscheint im Rohre ein krystallinischer Anflug, der weiter zunimmt, hinter diesem endlich ein schwerer, röthlicher Öltropfen; dabei geht die Farbe des Rückstandes in braun über, und kurze Zeit darauf, ohne eigentliche Verkohlung, erscheint der Schiffcheninhalt weiss, so dass man annehmen muss, es habe sich beim Erhitzen eine völlig glatte Reaction abgewickelt. Der röthliche Öltropfen erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist Kynurin.

Dem Kalksalze zunächst kommt in diesem Verhalten das Silbersalz. Das Baryt- und Kupfersalz verkohlen.

Kupfersalz. $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Fällt man die vom überschüssigen Ammon durch Erwärmen befreite Lösung des Ammonsalzes der Kynurensäure mit Kupferchlorid, so erhält man einen gelblich-grünen Niederschlag mikroskopischer Nadeln. Dieselben sind im kalten und heissen Wasser äusserst schwer löslich. Ein Versuch, das Kupfersalz aus kochendheissem Wasser umzukrystallisiren, ergab, dass in circa $1^1/_2$ Liter Wasser sich nur 80 Milligramm gelöst hatten. Das Kupfersalz führt 2 Molecüle Krystallwasser und gibt dieses bei 145° getrocknet ab.

0·2883 Grm. des lufttrockenen Kupfersalzes verloren bei 150° 0·0235 Grm. Wasser, in Procenten 8·15.

0·2482 Grm. des lufttrockenen Kupfersalzes verloren bei 145° 0·0192 Grm. Wasser, in Procenten 7·73.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + 2H_2O$

	Berechnet	Gefunden	
H_2O....	7·70	8·15	7·73

0·2648 Grm. des getrockneten Kupfersalzes gaben verbrannt Kohlensäure 0·5296 Grm., Wasser 0·0694 Grm., CuO 0·0485 Grm. Auf 100 berechnet: C — 54·54, H = 2·91, Cu 14·62.

0·2290 Grm. des getrockneten Kupfersalzes gaben CuO 0·0413 Grm., auf 100 berechnet Cu = 14·40.

$(C_{10}H_6NO_3)_2Cu$

	Berechnet	Gefunden	
C...	54.62	54·54	
H ..	2·73	2·91	
Cu..	14·42	14·62	14·40
N ..	6·37	—	
O ..	21·84	—	

Silbersalz. $C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$. Fällt man eine vom überschüssigen Ammon freie Lösung des Ammonsalzes der Kynurensäure mit salpetersaurem Silber, so erhält man einen dicken, weissen Niederschlag, der, wie bereits bemerkt, recht beständig ist, sobald die angewendete Kynurensäure rein war. Das Silbersalz ist in Wasser weit schwerer löslich als die freie Säure; es führt Krystallwasser, welches aber durch Erhitzen ohne Bräunung des Salzes nicht vollständig ausgetrieben werden kann, daher nur indirect bestimmt werden konnte.

0·2744 Grm. des lufttrockenen Silbersalzes gaben verbrannt 0·3809 Grm. CO_2, 0·0652 Grm. H_2O, 0·0944 Grm. Ag, in Procenten C 37·85, H 2·64, Ag. 34·40.

0·2830 Grm. des lufttrockenen Silbersalzes gaben verglüht A 0·0973 Grm., Ag. in Procenten 34·38.

$C_{10}H_6NO_3Ag + H_2O$

	Berechnet	Gefunden	
C...	38·22	37·85	
H ..	2·55	2·64	
Ag..	34·38	34·40	34·38
N...	4·45		
O...	20·38		

Kynurensaures Ammon. $C_{10}H_6NO_3NH_4$. Das Ammonsalz der Kynurensäure ist wasserfrei. Es wird erhalten, wenn man über die lufttrockene Säure trockenes Ammoniakgas leitet. Das Ammonsalz löst sich ganz besonders leicht in kaltem Wasser. Es kann aus der wässerigen Lösung aber durch Abdunsten auf dem Wasserbade nicht erhalten werden, weil beim Eintrocknen der Salzmasse das Ammon entweicht.

Leitet man über lufttrockene Kynurensäure trockenes Ammoniakgas, so verliert sie ihren Glanz, es entweicht Wasser und sie bekommt völlig das Aussehen der bei höherer Temperatur getrockneten Säure.

0·2204 Grm. lufttrockener Säure wogen nach dem Darüberleiten von Ammoniak, nachdem sie zum Abdunsten des etwa mechanisch anhaftenden Gases eine Zeit an freier Luft gestanden hatten, 0·2215 Grm. und nach ungefähr zwölf Stunden 0·2206 Grm., also fast genau das Ausgangsgewicht. Da wasserfreies, kynurensaures Ammon zu Krystallwasser führender Kynurensäure sich verhält wie 206 : 207, so hätten für die zum Versuche angewandten 0·2204 Grm. gefunden werden sollen 0·21934 Grm. gegen wirklich gefundene 0·2206 Grm.

Der Beweis, dass in der That das Ammonsalz vorliege, stellte sich sehr einfach ohne Analyse her. Denn der Schiffcheninhalt in kaltes Wasser gegeben, löste sich augenblicklich; die Lösung längere Zeit auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, dann auf dem Sandbade geradezu gekocht und zwar so, dass die abziehenden Dämpfe durch einen Will-Varentrap'schen mit Nessler's Reagens beschickten Apparat streichen mussten, erzeugte nicht die geringste Trübung des Reagens; diese Trübung erschien sofort, als zur selben Lösung etwas Kalilauge gegeben wurde, dann war auch Ammoniak deutlich durch den Geruch erkennbar. Dunstet man die Lösung des Ammonsalzes, welches mittelst trockenen, gasförmigen Ammoniaks hergestellt worden war, auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der unlöslich in Wasser ist; das Ammonsalz ist also wieder zerlegt worden.

Dass ammonikalische Lösungen der Kynurensäure unter Umständen grosse Neigung haben, sich weitergehend zu zersetzen, ist bereits bemerkt worden.

Kaliumsalz. $C_{10}H_6NO_3K + 2H_2O$. Das Kaliumsalz wurde erhalten durch gelindes Erwärmen von überschüssiger Kynurensäure in einer Lösung von gewogenem kohlensauren Kalium. Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirte in längeren, flaumigen, seidenglänzenden Nadeln; die Hauptmasse der Salzlösung trocknete übrigens vom Rande her faltig ein und witterte daselbst in feinen, senkrecht gegen die Wand gestellten

Nadeln aus. Der faltig eingetrocknete Rand ist opak und haftet fest an der Schale. Das Salz scheint zwei Molecüle Krystallwasser zu führen, es verwittert aber so leicht an der Luft, dass gut stimmende Zahlen nicht zu erhalten waren; nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure hielt es noch ein halbes Molecül Krystallwasser zurück; letzteres wird beim Trocknen auf 145—150° vollständig ausgetrieben.

0·5052 Grm. lufttrockenes Kaliumsalz bei 145—150° getrocknet, verloren 0·0629 Grm. Wasser, in Procenten 12·45

	$C_{10}H_6NO_3K + 2\,H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H_2O	13·68	12·45

0·4595 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 145—150° 0·0172 Grm. Wasser

	$C_{10}H_6NO_3K + \frac{1}{2}H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H_2O	3·81	3·77

0·4423 Grm. bei 150° getrockneter Substanz gaben 0·1694 SK_2O_4.

	$C_{10}H_6NO_3K$	
	Berechnet	Gefunden
K	17·22	17·20

Übereinstimmend mit der Angabe Brieger's, der eine Verbindung der Kynurensäure mit Salzsäure beschrieb,[1] scheint die Säure auch ein Doppelsalz mit Platinchlorid zu geben.

Die mit der Kynurensäure isomere synthetische Oxycinchoninsäure König's, von welcher der Autor mir gütigst eine Probe gegeben, ist schon durch das Verhalten ihres Kupfer- und Silbersalzes und durch ihren Schmelzpunkt scharf geschieden. Die Kynurensäure schmilzt ohne zu sublimiren bei 257—258°, die Säure König's noch nicht bei 300° und ist sublimirbar. Das Kupfer- und Silbersalz der Kynurensäure ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, die gleichnamigen Salze der Säure König's hingegen sind daraus umkrystallisirbar.

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. IV., 92.

Das Silbersalz der Säure König's wird bei 110° vollständig trocken, das der Kynurensäure gibt sein Krystallwasser auch bei über 140° gesteigerter Temperatur nicht vollständig ab, sondern bräunt sich vorher.

Kynurin.

O. Schmiedeberg und O. Schultzen haben das Kynurin entdeckt, indem sie Kynurensäure eine Zeit lang bei deren Schmelztemperatur erhitzten. Hiedurch spalteten sie glattweg Kohlensäure ab und erhielten eine aus Wasser vortrefflich krystallisirende Verbindung von der empirischen Formel C_9H_7NO. Sie haben diese Verbindung zutreffend beschrieben und analysirt, entschieden sich aber ohne nähere Begründung für die Verdoppelung der Formel und für die aromatische Natur des Körpers.

Zur Darstellung des Kynuren folgte ich genau den beiden Autoren, nur dass ich im Wasserstoffstrom erhitzte und zwar im Ölbad.

Die Kohlensäureabspaltung vollzieht sich bei einer Temperatur von 253—258°, worauf zu achten ist. Gut ist es, nicht zu grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten, weil es längere Zeit währt, bis die ganze Masse ohne Schäumen ruhig fliesst, und weil die hohe Schmelztemperatur nicht mehr weit von der Zersetzungstemperatur des Kynurins entfernt ist.

Nähert sich die Erhitzung der Schmelztemperatur, so tritt jedesmal nebst geringen Mengen krystallinischen Sublimats ein eigenthümlicher, aromatischer, an Fenchelsamen erinnernder Geruch auf. War die Kynurensäure erst wenig gereinigt, so ist der Geruch urinös oder geradezu dem von trocken erhitzten Eiweiss ähnlich. Zieht man dann die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, so bleibt nebst kohligen Resten eine theerige Schmiere zurück. Das ist aber nur bei unreiner Kynurensäure der Fall, war diese rein, so ist der Erfolg so, wie die beiden Entdecker beschrieben. Die Ausbeute an Kynurin betrug circa 90 Procent der berechneten Menge.

Der heisse, wässerige Auszug der (jedesmal bräunlich gefärbten) Schmelze wurde mit Thierkohle behandelt und in geeigneter Concentration krystallisiren gelassen. Durch mehr-

maliges Umkrystallisiren und unter Anwendung von guter Kohle gelangt man sehr rasch zu schönen Krystallen.

Je reiner das Kynurin ist, um so leichter und schöner krystallisirt es, und es lohnt, die Reinigung so weit zu treiben, dass die Lösung wasserhell wird.

Das Kynurin krystallisirt in farblosen, brillantglänzenden, prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen. Professor v. Lang hatte die Güte, die Krystallmessung auszuführen; er theilt Folgendes mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 0764 : 1 : 1 \cdot 6056$

$ac = 107°34'$

Beobachtete Formen: 100, 001, 101, $\bar{1}01$, 110, 121, $12\bar{1}$.

Die Krystalle sind plattenförmig durch das Vorherrschen der flachen 001.

Die Krystalle sind brüchig; sie enthalten kein Krystallwasser, dagegen ist die Nadelform, in welcher das Kynurin gern erscheint, wenn es plötzlich auskrystallisirt, Krystallwasser-hältig.

Die Nadeln ordnen sich strahlenförmig oder zu gekreuzten Büscheln, oder zu kugeligen Aggregaten; sie verwittern rasch. Die Krystallwasserbestimmung ist daher schwierig, muthmasslich krystallisiren sie mit 3 Molecülen Krystallwasser. Sie verlieren es beim Trocknen auf 110—115°.

0·2497 Grm. Krystallwasser-hältiges Kynurin getrocknet bei 110—115° verloren 0·0679 Grm. Wasser, in Procenten 27·18.

0·3056 Grm. derselben Krystallisation, getrocknet bei 145°, verloren 0·0805 Grm. Wasser, in Procenten 26·34.

$C_9H_7NO + 3H_2O$

	Berechnet	Gefunden	
$3H_2O$ . .	27·13	27·18	26·34

Das Kynurin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in angewärmtem Wasser und Alkohol. 100 Theile Wasser von 15° lösen 0·477 Theile Kynurin. Dasselbe ist schwer löslich in absolutem Äther, Petroleumäther, Benzol.

Das Kynurin schmilzt (wie auch seine Entdecker fanden) bei 201° C., und zwar ohne Bräunung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, beim Abkühlen erstarrt es plötzlich rein weiss bei 159—160° C.

Krystallwasserführendes Kynurin schmilzt im eigenen Krystallwasser bei circa 52°.

Das Kynurin hat nur geringe Neigung zu sublimiren. Beim Schmelzen einer grösseren Menge Kynurins erschien in der Nähe von 205° C. im Retortenhalse ein Sublimat, welches unter dem Mikroscope die prismatischen Krystallformen sofort erkennen liess.

Das Kynurin siedet bei 300° C. noch nicht, wie ich gelegentlich einer nach Goldschmiedt und Ciamician ausgeführten Dampfdichtebestimmung erfuhr. Erhitzt man zur Ermittlung der Siedetemperatur Kynurin für sich, so steigt das Thermometer unter starker Bräunung der Substanz rasch auf 300° C., zwar siedet die braunschwarze Masse und kann eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, aber das Destillat ist kein Kynurin, sondern ein Öl, das auch nach Wochen nicht erstarrt. Endlich verkohlt der Rückstand in der Retorte, es entweichen Dämpfe von Chinolin, Ammoniak etc.

Das Kynurin reagirt schwach alkalisch. Es schmeckt rein bitter wie Chinin, nur lange nicht so intensiv. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kynurins schwach carminroth, Eisenvitriol schwach gelblich; Millon's Reagens allmälig intensiv gelbgrün.

Kynurin wird gefällt durch Pikrinsäure, Silbernitrat, Platinchlorid, Goldchlorid. In verdünnteren Lösungen fällen die beiden Metallchloride erst nach einiger Zeit, das Platinchlorid in Form orangegelber, das Goldchlorid in Form grünlichgelber Nadeln; beide Doppelsalze sind in Alkohol erheblich löslich.

Die Analyse der von Prof. v. Lang gemessenen wasserfreien Krystalle ergab:

0·3345 Grm. Kynurin gaben verbrannt CO_2 0·9124 Grm., H_2O 0·1483 Grm., C 74·39, H 4·92.

0·3075 Grm. Kynurin gaben 26·5 CC. N bei 14·7° C. 729·78 Mm. reducirten Barometers, d. i. N 0·302727 Grm., in Procenten N 9·84.

	C_9H_7NO Berechnet	Gefunden
C.....	74·48	74·39
H.....	4·82	4·92
N.....	9·65	9·84
O.....	11·03	—

Kynurin bei vollkommenem Luftabschlusse auf 300° erhitzt, siedet zwar noch nicht, verträgt aber diese Temperatur noch gut, es färbt sich bloss schwach gelblich. Man konnte demnach vielleicht hoffen, es werde die Vergasung bei der Temperatur des siedenden Schwefels nach V. Meyer's Dampfdichtemethode vertragen. Aber die Substanz verkohlte im Eimerchen.

Dagegen kann man im luftverdünnten Raume Kynurin ganz gut, d. h. unter geringer Verfärbung, destilliren. Aber eine geringe Zersetzung findet doch statt, und ich muss es dieser zuschreiben, wenn Prof. v. Sommaruga's vortreffliche Modification der Dampfdichtemethode Dumas ein nur mittelmässiges Resultat nachgab. Prof. v. Sommaruga hatte die Güte, mir seine Apparate und seine Hilfe freundlichst zur Verfügung zu stellen, wofür ich hiemit verbindlich danke.

Die Bestimmungen ergaben:

Gewicht des Ballons + Luft 19·1701 Grm., bei b 751·683 und t 21° C.

Angewendete Substanz rund 0·265 Grm.

Ballon + Dampf 19·0478 Grm.

Manometerstand beim Abschmelzen des Ballons 664 Mm., b 751·3, wirksame H Quecksilbersäule 87·3 Mm.

Volumen des den Ballon füllenden Quecksilbers 131·1 CC.

Volumen der Luftblase 0·9 CC. gemessen bei t 21° und b 751·4.

Temperatur des siedenden Schwefels 447·7°.

Volumen der Luftblase bei 447·7°, 18·997 CC.

Dampfvolumen 114·539 CC.

Gewicht des Dampfes 0·02663.

D = 4·312.

Gewicht des Ballons + Luft 17·1440 Grm. bei b = 747·45 und t = 18·5° C.

Angewendete Substanz rund 0·260 Grm.
Ballon + Dampf 17·0020 Grm.
Manometerhöhe beim Abschmelzen des Ballons 676 Mm., $b = 744·7$, wirksame Quecksilbersäule 68·7 Mm.
Volumen des den Ballon füllenden Quecksilbers 141·5 CC.
Luftblase 1·3 CC. gemessen bei $t = 21°$ C. und $b = 744·57$.
Volumen des Ballons 142·8.
Temperatur des siedenden Schwefels 447·2°.
Volumen der Luftblase beim Zuschmelzen des Ballons 34·53 CC.
Volumen des Dampfes 109·591 CC.
Gewicht des Dampfes 0·01955 Grm.
D = 4·205.

	C_9H_7NO	
	Berechnet	Gefunden
D =	5·022	4·312, 4·205

Die Substanz im Ballon zeigte Spuren von Bräunung. Beim Befeuchten mit Wasser aber erschien die im Ballon verbliebene Substanz in nahezu farblosen, schönen Krystallen wieder. Aus diesem Grunde und weil das Kynurin nur wenig gefärbt überdestillirt, glaube ich die beiden angeführten Bestimmungen als verwendbar ansehen zu dürfen. Sie scheinen mir mit einer an Gewissheit grenzenden Wahrscheinlichkeit darzuthun, dass die Dampfdichte des Kynurins nicht 10, sondern 5 sei, kurz dass für Kynurin die eben gebrauchte einfache Formel angenommen werden müsse.

Das Kynurin gibt mit Säuren gut krystallisirende Verbindungen, in salzsaurer Lösung Doppelverbindungen mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Salzsaures Kynurin. Platinchlorid. $2(C_9H_7NO.HCl)PtCl_4 + 2H_2O$. Fällt man salzsaures Kynurin mit Platinchlorid, so entsteht ein dichter, schwefelgelber Niederschlag mikroscopischer Nadeln, der in Wasser schwer, in Alkohol etwas leichter löslich ist. Verdünnte Lösungen des Doppelsalzes in Wasser über Schwefelsäure abdunsten gelassen, krystallisiren in stark glänzenden, orangegelben Nadeln. Das Salz führt Krystallwasser und gibt dasselbe, bei 110° getrocknet, vollständig ab. Lässt man das getrocknete Salz geschützt vor Staub an der Luft liegen,

so zeigt sich, dass es nach einiger Zeit das verlorene Krystallwasser aus der Luft wieder aufgenommen hat.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

0·2329 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet; verloren 0·0109 Grm. Wasser, in Procenten 4·68.

0·2409 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet, verloren 0·012 Grm. Wasser, in Procenten 4·98.

0·2494 Grm. des lufttrockenen Doppelsalzes bei 110° getrocknet, verloren 0·0115 Grm. Wasser, in Procenten 4·61.

$2(C_9H_7NO.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$

	Verlangt	Gefunden		
H_2O.....	4·87	4·68,	4·98,	4·61

0·222 Grm. getrockneten Salzes gaben verbrannt Kohlensäure 0·2504 Grm., Wasser 0·0479 Grm., in Procenten C 30·76, H 2·39.

0·2289 Grm. getrockneten Salzes gaben 8·0 CC. N bei 14·3° C. und 737·38 Mm. reducirter Barometerhöhe, d. i. 0·0092685 Grm. N, in Procenten N = 4·05.

0·2379 Grm. getrockneten Salzes zur Chlorbestimmung verwendet gaben 0·2907 Grm. Chlorsilber = 0·071889 Grm. Cl und 0·0669 Grm. Pt; in Procenten Cl = 30·21, Pt = 28·12.

$2(C_9H_7NO.HCl)PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
C...	30·76	30·76
H...	2·27	2·39
N...	3·98	4·05
Pt ..	28·11	28·12
Cl ..	30·30	30·21
O...	4·55	

Salzsaures Kynurin. Die beiden mehrerwähnten Autoren beschrieben das salzsaure Kynurin als farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2O_2.2HCl + 2H_2O$; eine solche Verbindung habe ich nicht erhalten können, vielmehr geht meine Erfahrung dahin, dass die Base mit Salzsäure (ebenso mit Oxal-

säure) nur eine lockere Verbindung eingehe, deren Formel ich nur mit Vorbehalt gebe.

Versetzt man eine Kynurinlösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt krystallisiren, so erhält man stark glänzende, nadelförmige Krystalle, ähnlich denen, in welchen das krystallwasserführende Kynurin vorkommt. Sie verwittern schnell. Ist das Materiale sehr rein, so erhält man wohlausgebildete, grosse, prismatische Krystalle, welche nach einiger Zeit an der Luft ebenfalls schwach verwittern. Sie reagiren sauer.

Prof. v. Lang hatte die Güte, diese Krystalle zu messen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 4{\cdot}2455 : 1 : 7{\cdot}5607$

$ac = 105°12'$

Beobachtete Formen: 100, 001, 101, $10\bar{1}$, 110.

Die Krystalle sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Dimension *b*.

Die Analyse dieser Krystalle weist auf die Zusammensetzung $HCl.2(C_9H_7NO)+2H_2O$.

0·693 Grm. lufttrockener Substanz über Schwefelsäure getrocknet verloren Wasser 0·0362 Grm., in Procenten 5·22.

	$HCl.2(C_9H_7NO)+2H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H_2O...	5·22	5·22

0·2770 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben Chlorsilber 0·1264 Grm., entsprechend Cl 0·031147, in Procenten 11·24.

0·3750 Grm. derselben über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben N 29 CC. bei 13° C. und 731·5 Bar., in Procenten N 8·8.

	$HCl.2(C_9H_7NO$	
	Berechnet	Gefunden
Cl	10·86	11·24
N	8·57	8·8

Eine andere, rasch verwitternde, nadelförmige Krystallisation von salzsaurem Kynurin verlor beim Trocknen auf 90—95° C. 9·82 Procent. (Das salzsaure Salz der beiden Autoren verlangt

9·02 Procent.) Nachdem das bis zu 120° C. fortgesetzte Trocknen keine erhebliche Gewichtsabnahme mehr ergab, wurden die Krystalle zur Verbrennungsanalyse verwendet.

0·2537 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben Kohlensäure 0·6062 Grm., Wasser 0·1078 Grm., in Procenten C 65·16; H 4·72.

0·2336 Grm. bei 120° C. getrockneter Suhstanz gaben Kohlensäure 0·5583 Grm., Wasser 0·0995 Grm., in Procenten C 65·18, H 4·73.

	$C_{18}H_{14}N_2O_2+2HCl$ Nach O. Schmiedeberg und O. Schultzen: Berechnet	$2(C_9H_7NO)+HCl$ Berechnet	Gefunden	
C....	59·53	66·16	65·16, 65·18	
H ...	4·41	4·59	4·72, 4·73	
Cl...	19·54	10·86	— —	11·24
N ...	7·71	8·57	— —	8·80

Ähnlich der salzsauren Verbindung scheint auch die Verbindung der Base mit Oxalsäure eine unbeständige zu sein. Der Oxalsäuregehalt der übrigens schön krystallisirten Substanz war ein viel zu niedriger.

Das Kynurin ist ein Phenol, denn es verliert, mit Zinkstaub erhitzt, seinen Sauerstoff und gibt glattauf Chinolin. Bevor ich diese Hauptreaction ausführlich bespreche, will ich die Versuche angeben, welche unternommen wurden, um den Charakter dieses Phenols zu definiren.

Verhalten dieses Chinolinphenols.

a) Gegen Basen. Erhitzt man geschmolzenes Kynurin mit der berechneten Menge matallischen Kaliums im Wasserstoffstrom, so erfolgt bei höherer Temperatur (das Ölbad zeigte 180°) eine heftige, explosionsartige Reaction, und man bemerkt an Stelle des Kaliums und des Kynurins eine röthlichbraune Krystallmasse, welche in kaltem, absolutem Alkohol leicht löslich ist. Ich vermuthe bei dieser Reaction ein Chinolinphenolkalium erhalten zu haben,

da Proben der Krystalle auf dem Platinblech verglüht, noch den charakteristischen Geruch des Kynurins entwickelten. Die wahrscheinlich aussichtslose Reinigung und Analyse des Reactionsproductes habe ich noch nicht bewerkstelligt.

Trockenes Ammoniakgas über Kynurin geleitet, bewirkt keine Veränderung.

b) Gegen Acetylchlorid, Chlorphosphor. Acetylchlorid mit bei 120° getrocknetem Kynurin zusammengebracht, vereinigt sich mit diesem unter Zischen und Erwärmung. Erhitzt man eine Zeit lang gelinde und zersetzt dann das überschüssige Acetylchlorid durch Wasser, so erhält man nebst Spuren eines blauen, in Wasser unlöslichen Rückstandes ein gut krystallisirendes Reactionsproduct, welches aber längere Zeit in Berührung mit Wasser sich zersetzt und in Kynurin zurückverwandelt. (Das Reactionsproduct ist übrigens nur als Platindoppelsalz analysirbar.)

Obwohl nicht ganz hiehergehörend, reihe ich die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Kynurensäure an. Erhitzt man getrocknete Kynurensäure mit etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so zeigt sich längere Zeit hindurch keine Veränderung, allmälig aber färbt sich die Flüssigkeit schwach carminroth und die Färbung nimmt rasch zu, wenn man die Temperatur durch kurze Zeit auf 140° C. steigert. Es wurde daher das Erhitzen sofort abgebrochen und das überschüssige Anhydrid durch Wasser zersetzt. Die gebildete Essigsäure löst anfangs das Reactionsproduct auf, bei Zusatz von mehr Wasser fällt dasselbe wieder als schwach gefärbter Niederschlag aus der grünlichen Lösung heraus.

Der Niederschlag mit Alkohol ausgezogen und daraus krystallisirt gab wieder weisse, seidenglänzende Krystalle und bei der Analyse die Zahlen für Kynurensäure.

Erhitzt man Kynurensäure mit Essigsäureanhydrid durch längere Zeit bei 140°, so färbt sich die weisse Krystallmasse blutroth, ballt sich in Klumpen, deren Farbe allmälig in violett übergeht, indessen an den Rändern der Flüssigkeit ultramarinblaue Streifen sichtbar werden und die Flüssigkeit selber bis zur Undurchsichtigkeit tief purpurroth wird. Die Producte dieser tiefer gehenden Einwirkung lassen sich nicht ohne Zersetzung

des einen oder anderen isoliren; als Hauptmasse lässt sich auch nach mehrstündigen Erhitzen bei 140° Kynurensäure abscheiden, daneben in geringer Menge Kryställchen eines indigoblauen Farbstoffes.[1]

Die Leichtigkeit, mit welcher Königs das Hydroxyl seiner synthetischen (isomeren) Oxychinolincarbonsäure mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzen konnte [2] und weiter der Erfolg, den er durch ein Gemisch von Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid am Cinchonin errang,[3] bewogen mich, die Versuche mit Chlorphosphor in grösserer Zahl, sowohl an der Kynurensäure als am Kynurin anzustellen. Sie entsprachen den Erwartungen nur in geringen Masse, ergaben aber doch, dass aus Kynurin ein Monochlorchinolin gewonnen werden kann.

Auf Kynurensäure wirkt fünffach Chlorphosphor entweder nicht oder leicht zu heftig ein, dergestalt, dass unter Abspaltung von Kohlensäure ein höher gechlortes Product entsteht. Wendet man aber Königs Gemisch von Phosphorpenta- und Oxychlorid an und unter denselben Kautelen, so bekommt man sofort eine Säure, welche durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, Alkohol namentlich in Essigsäure, sich als neue Verbindung ankündigt. Die so erhaltene Säure ist aber überaus zersetzlich; sie verträgt die nöthige Procedur des Reinigens nicht und färbt sich schon, bei 75° einige Zeit getrocknet, deutlich carminroth. Die Chlorbestimmung lieferte auch keine brauchbaren Zahlen.

Weit günstiger gelang der Versuch am Kynurin. Behandelt man trockenes, reines Kynurin mit dem Chlorphosphorgemisch, und zwar auf 1 Theil Kynurin, 2 Theile Phosphorpentachlorid und 6 Theile Phosphoroxychlorid, so findet unter lebhaften Aufschäumen eine reichliche Entwicklung von Salzsäuredämpfen statt, wobei das Kynurin unter Erwärmen sich löst. Nachdem das stärkere Schäumen vorüber war, wurde eine Zeit lang bei 80°, hierauf kurz auf 100° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen und filtrirt. Das Filtrat zeigte auf

[1] Einen Farbstoff von ähnlichem Aussehen besitze ich bereits in grösserer Mnge durch Prof. Schneider, welcher denselben beim Bromiren der Kynurensäure erhalten hat.

[2] Berichte der d. chem. Ges. XII. S. 100.

[3] Berichte der d. chem. Ges. XIII. S. 285.

Zusatz von etwas Wasser eine weisse flockige Trübung, welche sich allmälig als eine gallertige (später gummiartig eintrocknende) Masse am Boden des Gefässes absetzte. Um die durch die Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen gebildete Salzsäure und Phosphorsäure zu entfernen, wurde mit geschlemmtem, reinen, kohlensauren Blei gesättigt, vom Niederschlag abfiltrirt und bloss mit wenig absoluten Alkahol gewaschen. Schon der Löslichkeit des Chlorbleies wegen ist es geboten, mit möglichst wenig Wasser zu arbeiten, denn das Filtrat lässt sich durch Erwärmen nicht concentriren, ohne sich theilweise zu zersetzen. Um dieser Zersetzung zuvor zu kommen, wurde in einem der ersten Versuche, das mit absoluten Alkohol versetzte Filtrat, nachdem es nochmals mit etwas kohlensaurem Blei in der Kälte behandelt worden war, sofort mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid ausgefällt. Das Platindoppelsalz des Monochlorchinolins hat nahezu das Aussehen vom Chinolinplatindoppelsalz, es ist lichter gelb als das des Kynurins, und enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche es erst bei 100° vollständig abgibt. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, aber nur unter Zersetzung.

Die Lösung des Monochlorchinolins gab, wenn in geeigneter Concentration gearbeitet wurde, gut entwickelte Krystalle; dieselben sind als solche aber nicht oder kaum analysirbar, weil sie bereits während des Trocknens im Vacuum, das mehrere Tage erfordert, sich zersetzen.

Monochlorchinolin scheint mit Alhoholdämpfen ziemlich flüchtig zu sein. Erwärmt man eine wässerige Lösung desselben auf dem Wasserbade, so entwickelt sie einen starken Geruch, der theils an hydrirtes Chinolin, theils an verdünnte Blausäurelösung erinnert. Geschieht das Erwärmen unter Rückflusskühlung, so nimmt man auf der Oberfläche der Flüssigkeit und im Kühlrohre Öltröpfchen wahr.

Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab:

0·2376 Grm. lufttrockener Substanz bei 100° C. getrocknet verloren 0·0108 Grm. Wasser, in Proc. 4·54.

$2(C_9H_6NCl.HCl).PtCl_4 2H_2O$

Berechnet	Gefunden
H_2O—4·64	4·54

0·2268 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben verbrannt 0·2440 Grm. Kohlensäure, 0·0494 Grm. Wasser; in Proc. C = 29·30, H = 2·41.

$2\,(C_9H_6NCl.HCl).PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
C.....	29·22	29·30
H	1·89	2·41

$2\,(C_9H_7NO.HCl)\,PtCl_4$ fordert

C.....30·76 Proc.
H..... 2·27 „

Leider zersetzte ich einen grösseren Vorrath dieses reinen Salzes durch den Versuch, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren.[1]

Den schlagendsten Beweis für die Auffassung des Kynurins als eines Chinolinphenols lieferte sein bereits erwähntes Verhalten gegen erhitzten Zinkstaub. Um mir die nöthige Menge Destillates zu verschaffen, stellte ich mir das Kynurin nicht eigens dar, sondern destillirte die Säure sofort mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome. Ich habe über diese Reaction bereits im Jahre 1879 (September-Heft der Berichte d. d. chem. Ges.) berichtet und bin nun in der Lage, sie in vollem Umfange zu bestätigen.

Die getrocknete zerriebene Kynurensäure wurde etwa mit der 50fachen Menge vorher reducirten Zinkstaubes innig gemischt und in Portionen von höchstens 5 Grm. vorsichtig erhitzt. Man hält die Temperatur niedrig, bis die Kohlensäure abgetrieben ist; ist dies geschehen, so geht man allmälig zur eben sichtbaren Rothgluth über, wo dann alsbald ein nahezu farbloses Öl überdestillirt. Bei gut geleiteter Reaction erscheinen erst zu Ende der-

[1] Ich erhielt hiedurch hellorangegelbe, krystallwasserfreie Nadeln, deren Verbrennung ergab:

C.....40·41 Proc.
H .... 2·33 „

auf welche Zahlen eine Formel zu rechnen ich einstweilen unterlassen muss.

selben rothgelbe Tropfen. Das Destillat ist dichroistisch. Es wurde mit concentrirter Salzsäure (bis zur Zerstörung stets mitgebildeter Spuren von Pyrrol) gekocht, die salzsaure Lösung dann mit Kalilauge zerlegt und das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das Öl mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet und destillirt. Die Ausbeute betrug 62 Proc. der theoretisch berechneten Menge.

Der erste Tropfen ging bei 233° C. über;[1] das Thermometer stieg aber nach wenigen Augenblicken auf 234° und weiter auf 235°. Bei diesen Temperaturen ging die Hauptmenge des Öles über. Erst als der Kölbcheninhalt bis zur Höhe des Asbestdiaphragmas, mit welchem die seitliche Strahlung der Flamme abgehalten wurde, abdestillirt worden war, also gegen Ende der Destillation, notirte ich 236° C., bei 237° C. wurde die Destillation überhaupt abgebrochen; bar. = 750·1 Mm. Das Chinolin aus Kynurensäure destillirt also innerhalb eines Grades, und zwar zwischen 234° — 235°, corrigirt nach Kopp zwischen 240·37—241·33° bei $b = 750·1$.

Das durch Destillatlon gereinigte Öl ist wasserhell, stark lichtbrechend wie Schwefelkohlenstoff, leicht beweglich; es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, erzeugt auf dem Papiere einen Fettfleck, der verschwindet, und es erstarrt in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther. Das Öl wird durch Chlorkalk nicht verfärbt; es hat den eigenthümlichen Geruch und den heftig brennendbitteren Geschmack des Chinolin, es ist eine starke Base, von der Zusammensetzung und Moleculargrösse

$$C_9 H_7 N$$

0·2357 Grm. des Öles gaben verbrannt 0·7200 Grm. Kohlensäure und 0·1246 Grm. Wasser; in Procenten: C 83·31, H 5·87.

0·1895 Grm. des Öles gaben N 18·9 CC. bei 21° und 727·35 reducirten bar. d. i. N 0·021106 Grm., in Proc. N 11·13.

---

[1] Da die Angaben über den Siedepunkt des Chinolins innerhalb eines Intervalles von mehr als 20° schwanken, so gebe ich auch die Constanten des benützten Thermometers: Im schmelzenden Schnee 0°, im Wasserdampf 100·5°, im Naphtalindampf 218° bei $b = 749·7$ Mm.

C_9H_7N

	Berechnet	Gefunden
C.....	83·72	83·31
H.....	5·42	5·87
N.....	10·85	11·13

Die Dampfdichtebestimmung, nach Goldschmiedt-Ciamician ausgeführt, ergab:

Substanz 0·0535 Grm.

Angewendetes Quecksilber 1215·1 Grm.; $t = 19°$ C.

Temperatur des Ölbades 20° C.

Ausgeflossenes Quecksilber 301·1 Grm.

Temperatur des erhitzten Bades 258° C. Aussentemperatur des Quecksilberfadens 74°. Corrigirte Temperatur des Bades 264·60° C.

Wirksame Höhe der Quecksilbersäule 8·5 Ctm. bar. 745·47.

	Berechnet	Gefunden
D.....	4·468	4·336

Von den Salzen dieses Chinolins wurde bloss das salzsaure Chinolinplatinchlorid untersucht. Dasselbe hat zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° verliert und ist getrocknet sehr hygroskopisch.

0·3074 Grm. des Salnes verloren bei 100° getrocknet, 0·015 Grm. Wasser, in Proc. 4·87.

$2\,(C_9H_7NO.\,HCl).\,PtCl_4 + 2\,H_2O$

	Berechnet	Gefunden
H_2O.....	5·09	4·87

Die Analyse des Doppelsalzes ergab:

0·2811 Grm. des Doppelsalzes gaben verbrannt 0·3327 Grm. Kohlensäure, 0·0672 Wasser; in Proc. C 32·28, H. 2·65.

0·3452 Grm. des Doppelsalzes gaben 14 CC. N, bei 24·3° C. und 750·94 bar.; d. i. N = 0·0151422 Grm., in Proc. 4·46.

0·3048 Grm. des Doppelsalzes gaben 0·3877 Grm. Chlorsilber, entsprechend Cl in Proc. 31·45.

9·3236 Grm. des Doppelsalzes gaben Pt 0·0945 Grm., in Proc. 29·20.

$2(C_9H_7NO.HCl)PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
C	32·23	32·28
H	2·38	2·65
N	4·17	4·46
Cl	31·74	31·45
Pt	29·45	29·20

Das Chinolin der Kynurensäure verbindet sich nach mehrstündigen Erhitzen bei 100° im geschlossenen Rohre mit einem Molekül Jodamyl zu Jodamylchinolin, das in Form gelbgrüner metallisch glänzender Krystalle erhalten wird.

0·2645 Grm. der im Vacuum getrockneten Jodverbindung gaben Jodsilber 0·1875 Grm., entsprechend J in Proc. 38·30.

$C_9H_7N.C_5H_{11}J$

	Berechnet	Gefunden
J	38·83	38·30

Dieses Jodamylchinolin mit der berechneten Menge Kalilauge durch etwa $^3/_4$ Stunden gekocht, gab einen reichlichen, blauen Beschlag im Kochkolben und der Niederschlag löste sich in Alkohol zu einem feurigen Blau. Kocht man statt mit Kalilauge mit Ammoniak, so erhält man einen ähnlichen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, aber sein Blau nähert sich dem des Indigo.

Das Chinolin der Kynurensäure gibt also die Cyaninreaction des Cinchoninchinolins, und es ist dieses ein weiterer Beweis für die Identität beider.

Ohne dem Ergebniss der Oxydation meiner Oxychinolincarbonsäure vorgreifen zu wollen, scheint doch bereits aus dem Verhalten ihres Hydroxyls gegenüber negativen Atomgruppen oder Elementen mit einiger Wahrscheinlichkeit zu folgen, dass ihr Wasserrest im Pyridinkern substituirt sei.

Kynurin mit nascirendem Wasserstoff (aus Natriumamalgam) behandelt, gibt einen gelben, in Alkohol leicht löslichen Körper, nebst geringen Mengen eines rothen Farbstoffes.

Der gelbe Körper scheidet sich zunächst als eine grüne, compakte, in der Lauge unlösliche Masse aus, welche durch Waschen mit verdünnter Essigsäure und Abdunsten ihrer Lösung in Alkohol als gelbes Pulver erhalten wird. Der rothe Farbstoff fällt beim Neutralisiren der Lauge. Der gelbe Körper zeigt nur äusserst schwach basische Eigenschaften. Er ist krystallwasserfrei und schon beim Erhitzen auf 100° etwas flüchtig. Zur Analyse wurde er bei 70° getrocknet.

0·2212 Grm. Substanz gaben 0·5939 Grm. Kohlensäure und 0·130 Grm. Wasser.

0·1998 Grm. Substanz gaben 16·3 CC. N bei 17·7° C. und 766·7 Mm. bar. Daraus berechnet sich die empyrische Formel $C_9H_{10}NO$, welche aber im Hinblicke auf den H-Gehalt wohl verdoppelt werden muss, also:

	$C_{18}H_{20}N_2O_2$	
	Berechnet	Gefunden
C.....	72·97	73·22
H.....	6·75	6·54
N.....	9·45	9·49
O.....		

Bei Reductionsversuchen in saurer Lösung mittelst Zinn und Salzsäure, welche an der Kynurensäure, am Kynurin und am Chinolin angestellt wurden, lieferte das letztere eine flüssige Base deren salzsaures Salz der Analyse zufolge die Formel $C_9H_{11}N.H\,Cl$ eines salzsauren Tetrahydrochinolins hat. Die Reaktion verläuft ohne die Bildung eines harzigen Nebenproduktes.

Ich habe diese Base bereits im November 1879 erhalten, wollte aber weder Königs[1] noch Wischnegradsky[2] vorgreifen, der sie durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure vor mir gefunden hatte.

[1] Berichte d. d. chem. G. XII. 1481. XIII. 2312.

[2] Berichte d. d. chem. G. XII. l. c.

Das Salz krystallisirt in farblosen, ziemlich luftbeständigen langen Nadeln, ist krystallwasserfrei und gab bei der Analyse:

0·2389 Grm. Substanz gaben 0·5568 Grm. Kohlensäure und 0·1585 Grm. Wasser.

0·2751 Grm. Substanz gaben 0·232 Grm. Chlorsilber.

0·2904 Grm. Substanz gaben 22 CC. N bei 19·4° C. und 750·2 Mm. bar.

	Gefunden in Proc.	Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl$
C	63·52	63·71
H	7·37	7·07
N	8·37	8·37
Cl	20·85	20·92

Die in meiner vorläufigen Mittheilung angegebene Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Kynurensäure habe ich angesichts der Chlorphosphorversuche nicht weiter verfolgt. Ich halte nunmehr das Reactionsproduct, sowie es nach wiederholtem Umkrystallisiren vorlag, vornehmlich für das schon früher erwähnte, unbeständige salzsaure Kynurin.

Auf das Verhalten der Kynurensäure gegen schmelzendes Ätzkali werde ich aber gelegentlich zurückkommen, weil mir seitdem Zweifel aufstiegen, ob der in kleiner Menge beim Ansäuern der Schmelze ausgefallene braune Körper, den ich nach seinen Schmelzpunkt für unreine Kynurensäure hielt, nicht vielmehr eine neue Säure vorstelle.

Ich glaube diese Abhandlung nicht schliessen zu sollen, ohne eine Frage zu berühren, deren Erledigung für die physiologisch chemische Forschung von grosser Tragweite sein muss. Woher stammt der Chinolinkern der Kynurensäure?

Überblickt man die synthetischen Processe des Thierleibes, welche E. Baumann 1878 [1] zusammengestellt, so muss man es

---

[1] Baumann: „Über die synthetischen Processe im Thierkörper.“ Öffentlicher Vortrag zur Habilit. Berlin 1878.

unwahrscheinlich finden, dass ein so hoch zusammengesetzter Körper vom Thierleibe aufgebaut werde. Viel ungezwungener scheint die Annahme, dass der letztere zur Kynurensäure im Wege des Abbaues, d. i. einer Oxydation gelange und dass die Werkstätte jener Base dort zu suchen sei, wo Reductionen im grossen Style vor sich gehen, in der Pflanze.

Es scheint daher die Annahme eine gewisse Berechtigung zu haben, dass die Oxychinolincarbonsäure, welche im Hundeharn vornehmlich bei einseitiger reichlicher Fleischfütterung sich findet, aus dem Eiweiss stamme, dass also das so hoch zusammengesetzte Molekül des letzteren unter anderen auch einen Kern der Chinolinreihe enthalte.

Ich werde mich bemühen, diese Frage einer Lösung näher zu bringen.

Studien über Caffeïn und Theobromin.

I. Abhandlung.

Von **Rich. Maly** und **Fr. Hinteregger.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1881.)

Die nahe verwandtschaftliche Stellung, welche man den beiden Pflanzenbasen Caffeïn und Theobromin zur Harnsäure gewöhnlich anweist, ist abgesehen von einer gewissen Familienähnlichkeit der empirischen Formeln nur durch wenige Beobachtungen begründet; vor allem fehlt es an einigermassen glatt verlaufenden Zersetzungsprozessen. Vom Thebromin ist in dieser Hinsicht fast gar nichts bekannt, und nur insoferne sich durch die von Strecker[1] bewerkstelligte Behandlung von Theobrominsilber mit Jodmethyl das Caffeïn als methylirtes Theobromin zu erkennen gab, sind die bei der Zerlegung von Caffeïn erhaltenen Spaltungsstücke zum Theil auch als die des Theobromins anzusehen.

Stenhouse hat im Jahre 1843[2] bei der energischen Einwirkung von Salpetersäure auf Caffeïn sein Nitrotheïn (Rochleder's Cholestrophan, die Dimethylparabansäure) entdeckt; die Ausbeute davon hat Stenhouse später[3] zu 5—6% angegeben, war also so klein, dass sich keine sicheren Schlüsse auf die Caffeïnconstitution daraus machen liessen. Die Einwirkung des Chlors, welche Rochleder[4] untersuchte, gab in einem complicirt verlaufenden Prozesse ebenfalls etwas Dimethylparabansäure, dann neben der hoch zusammengesetzten Amelinsäure, Methylamin, Chlorcaffeïn und einen nach Chlorcyan riechenden Körper.

Die einzige Einwirkung auf Caffeïn, welche in einer zusammenstimmenden Zersetzungsgleichung ausgedrückt werden konnte, ist die von

---

[1] Liebig's Annalen 118, 151.

[2] Daselbst 45, 371.

[3] Liebig's Annalen 46, 229.

[4] Daselbst 69, 120.

kochendem Barytwasser; sie wurde zuerst von O. Schultzen[1], dann von Rosengarten und Strecker[2] studirt. Ersterer hielt den dabei sich bildenden Körper $C_3H_7NO_2$ für Alanin, die Letzteren zeigten aber durch die Darstellung der Platinverbindung und die Möglichkeit der Umwandlung in Kreatin, dass derselbe Sarkosin ist. Die Zusetzung selbst drückten Schultzen sowohl wie Strecker und Rosengarten durch das Schema:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NCH_5 + H_3N + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$$

aus, wonach also ausser dem Sarkosin noch Ameisensäure, Methylamin und Kohlensäure entstehen.

Aus Theobromin haben Rochleder und Hlasiwetz mittelst Chlor ebenfalls Amalinsäure und Methylamin erhalten, und Glasson[3] konnte durch Einwirkung von Bleisuperoxyd und Schwefelsäure keine bestimmten Producte isoliren.

Wir haben nun versucht, durch das Studium neuer Reactionen des Caffeïns und Theobromins, deren Zersetzungsproducte besser kennen zu lernen.

Die Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur, die zuerst versucht worden war, ergab nichts, was überraschend genug ist, als das Caffeïn nur eine sehr schwache Basis darstellt; es veränderte sich gar nicht beim Erhitzen mit concentrischer Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre, und auch von verdünnter oder concentrirter Schwefelsäure wird es bei 200° nicht merklich angegriffen, und nicht im geringsten verkohlt.

Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure.

Chromsäure für sich oder als gewöhnliche Chromsäuremischung angewandt wirkt im Laufe von ein paar Stunden bei Siedehitze auf Caffeïn ein.

Gewöhnlich wurden Portionen von 30 Grm. Caffeïn mit 42·7 Grm. chromsaurem Kalium, 56·2 Grm. concentrirter Schwefelsäure und etwa $^1/_2$ Liter Wasser in einem Kolben am Sandbade durch 4—6 Stunden gekocht. Kochen in einer Retorte ist nicht nothwendig, da das übergehende Wasser kaum sauer reagirt, und ausser ziemlich viel Kohlensäure nur kleine Spuren von Ameisensäure entweichen. Nach der angegebenen Zeit ist

---

[1] Chem. Centr. 1868, 497.

[2] Liebig's Ann. 157, 1.

[3] Liebig's Annalen 60, 335.

alle Chromsäure verbraucht und die Flüssigkeit dunkelgrün. Die Menge des Chromates ist bei den zahlreichen Versuchen vielfach variirt worden; die oben angegebene Menge entspricht 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Caffeïn; Schwefelsäure ist nur soviel angewandt worden, als zur Bildung von Chromalaun nöthig ist, um die Einwirkung der freien Säure auf die Spaltungsproducte zu verhüten. Nimmt man die angegebene Menge Chromsäure so ist nach 4—6 stündigem Kochen kein unzersetztes Caffeïn mehr vorhanden; nimmt man nur 2 Atome Sauerstoff so scheidet sich auch nach längerem Kochen, nach dem Abkühlen eine Portion Caffeïn als seidenglänzende Krystallwolle ab. Nimmt man dann das so erhaltene und abgesaugte Caffeïn und kocht es nochmals mit der Chromsäuremischung, die dem dritten Sauerstoffatom entspricht, so wird das Caffeïn weiter oxydirt, die Chromsäuremischung aber nicht völlig verbraucht. Auch reine Chromsäure ist statt der Chromsäuremischung einige Male angewandt worden, aber es hat sich daraus keinerlei Vortheil für die Abscheidung der Zersetzungsproducte ergeben.

Nach dem Erkalten findet man auf der Flüssigkeit, die durch das Kochen im offenen Kolben merklich eingeengt ist, eine eisschollenartige Decke von grossen dünnen glänzenden Krystallblättern, die nach dem Abfiltriren und Waschen mit kaltem Wasser sofort farblos und seidenglänzend werden. Diese Substanz ist Cholestrophan.

Ein beträchtlicherer Theil bleibt in dem Filtrat gelöst, und kann daraus durch Ausschütteln mit Aether erhalten werden, jedoch muss man das Ausschütteln mit frischem Aether oft vornehmen, um das Cholestrophan vollständig zu gewinnen. Bei einigen Darstellungen ist 12—16—20mal ausgeschüttelt worden, wobei die letzten Aetherportionen zwar nur mehr wenig aber doch noch etwas Substanz enthielten, so dass ein völlig quantitatives Abtrennen sich dadurch wohl kaum erreichen lässt. Die Destillationsrückstände sind farblos, erstarren bis auf den letzten Tropfen zu einem schneeweissen, aus glänzenden Blättchen bestehenden Aggregat, welches nach einigem Stehen mitunter eine Rosafarbe annimmt, die aber beim Umkrystallisiren vollständig verschwindet. In ein paar Fällen, in denen die Ausschüttelungen möglichst forcirt worden sind, wurden die erhalte-

nen Rückstände mit dem von sich selbst abgeschiedenen Cholestrophan vereinigt, getrocknet und gewogen.

So gaben z. B.

1. 20 Grm. Caffeïn[1] 6·6 Grm. Cholestrophan oder 36·1%.
2. 20 Grm. Caffeïn 13 Stunden lang gekocht gaben 6.5 Grm. Cholestrophan oder 35·4%.
3. 30 Grm. Caffeïn mit 60 Grm. chromsaurem Kalium und 87 Grm. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht gaben 1·5 Grm. obenauf schwimmendes und 10·0 Grm. ausgeschütteltes, zusammen 11·5 Grm. Cholestrophan oder auf krystallwasserfreies Caffeïn bezogen 41·8%.

Diese Quantitäten Cholestrophan sind zwar von der theoretischen Ausbeute noch entfernt, aber sie zeigen doch im Vergleich mit den von Stenhouse erhaltenen 5—6%, dass dasselbe bei der Chromsäureoxydation nicht als nebensächliches, sondern als Hauptproduct erhalten wird.

Cholestrophan.

Da wir zum ersten Male so grosse Mengen von Cholestrophan erhalten haben, können wir die Angaben darüber vervollständigen und zwar zunächst in der Richtung seine Natur sicher festzustellen.

Das Cholestrophan löst sich mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser.

9·3518 Grm. bei 20° C. gesättigter Lösung hinterliessen im Vacuum über Schwefelsäure 0·1718 Grm. Cholestrophan. Also lösen 100 Theile Wasser von 20° C. 1·87 Grm. Cholestrophan, oder 1 Theil Cholestrophan löst sich in 53·4 Theilen Wasser.

Die ältere Angabe von Stenhouse, dass sich 1 Theil Cholestrophan in 3 Theilen kaltem Wasser löse, ist demnach zu corrigiren.

Auch in Alkohol und Aether ist das Cholestrophan löslich.

Der Schmelzpunkt im Capillarrohre bestimmt, lag bei 145° C., der Erstarrungspunkt bei 141° C. Beim Erkalten der heissen Lösungen erhält man prachtvolle Krystallisationen, oft dünne Tafeln von reiner Rhombenform oder 2—3 Quadrat-

[1] Das Caffeïn als krystallwasserhältiges gewogen.

Centimeter grosse klare Blätter, die unter verschiedenen Winkeln gegeneinandergestellt und verwachsen ein grossmaschiges Fachwerk bilden. Schon durch einmalige Umkrystallisation gelingt es den Körper rein zu erhalten.

Kühlt man eine concentrirte Lösung rasch und unter Umrühren ab, so bildet sich ein Brei von sehr dünnen zarten fett- bis seidenglänzenden Blättchen, die viel Ähnlichkeit mit festen Fettsäuren, oder noch mehr mit Cholesterin haben, wie das schon Rochleder hervorgehoben und darauf hin den Namen Cholestrophan gebildet hat.

Analysen.

1. 0·3081 Gr. mit Kupferoxyd im Schiffchen verbrannt gaben 0·1238 Wasser.
2. 0·2017 Gr. gaben 0·3113 Gr. Kohlensäure und 0·0783 Gr. Wasser.
3. 0·2812 Gr. mit Natronkalk verbrannt neutralisirten 7·6 CC. Säure von 1 CC. = 0·05478 Grm. Stickstoff.
4. 0·4362 Grm. mit Natronkalk verbrannt neutralisirten 11·7 CC. derselben Säure.

	Cholestrophan-Bimethylparabansäure $C_5H_6N_2O_3$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	42·25	—	—	—	42·09
H	4·23	4·74	—	—	4·31
N	19.72	—	19·48	19·34	—
O	33·80	—	—	—	—

Einwirkung von Alkalien auf Cholestrophan.

Wird die gewöhnliche einfache Parabansäure mit wässerigen Alkalien zusammengebracht, so entstehen bekanntlich die Salze der um 1 Mol. Wasser reicheren Oxalursäure.

Wir haben nun untersucht, wie sich in dieser Beziehung das gewöhnlich als Dimethylparabansäure betrachtete Cholestrophan verhält, und gefunden, dass dieses damit keineswegs correspondirend eine Dimethyloxalursäure gibt, sondern dass es vielmehr sehr leicht und glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff gespalten wird.

Versetzt man die wässrige, nicht zu verdünnte Cholestrophanlösung mit Kali oder Natronlauge und mit Alkohol, so erhält

man schon in der Kälte einen weissen krystallinischen, in Alkohol nicht, wohl aber in Wasser löslichen Niederschlag, der die Reactionen eines Oxalates gibt und überdies noch analysirt wurde.

Analyse.

0·6143 Grm. verloren bei 150° C. 0·0610 Grm. Wasser und gaben 0·5787 Grm. schwefelsaures Kalium = 9·93% Wasser und 42·3% Kalium.

Neutrales oxalsaures Kalium verlangt 9·78% Wasser und 42·4% Kalium.

Auch Barytwasser gibt schon in der Kälte nach wenigen Minuten eine quantitative Ausfällung von oxalsaurem Baryum. Um zu sehen, ob die Zersetzung des Cholestrophans durch Alkalien völlig glatt verläuft, wurden noch Titrirversuche gemacht, indem man gewogene Mengen Substanz mit verdünnter titrirter Lauge einige Minuten erhitzte, und dann mit Säure zurücktitrirte. Was an Säure weniger verbraucht wurde, musste der Menge der verbrauchten Oxalsäure entsprechen.

1. 0·2550 Grm. Cholestrophon brauchten 7·0 CC. Lauge, enthaltend 0·1117 Grm. Na_2O.
2. 0·2434 Grm. Cholestrophan brauchten 6·6 CC. Lauge, enthaltend 0·1053 Grm. Na_2O

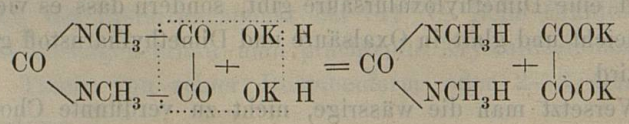
oder:

auf 100 Cholestrophan verbrauchtes Natron			für 100 Cholestrophan berechnetes Natron
1.	2.	Mittel	
43·8%	43·26%	43·53%	43·68%

Aus Obigem geht hervor, dass das Cholestrophan verschieden von der einfachen Parabansäure sich verhält, es gibt keine Oxalursäure, vielmehr wird es schon bei geringer Einwirkung von Alkalien in Oxalsäure und Dimethylharnstoff nach der Gleichung:

$$C_5H_6N_2O_3 + 2HOK = \underset{\text{Dimethyl-harnstoff}}{C_3H_8N_2O} + \underset{\text{Kalium-oxalat}}{K_2C_2O_4}$$

oder:



gespalten.

Es lag nun noch nahe, den methylirten Harnstoff kennen zu lernen, den sich neben dem Oxalat bildet.

Zu oben erwähntem Zwecke wurden mehrere Gramm Cholestrophan wieder mit Kalilauge und Alkohol versetzt, gelinde erwärmt, das Filtrat eingedampft, mit warmem absoluten Alkohol zur völligen Abscheidung der letzten Reste des Oxalates ausgezogen und eingedampft. Nach sehr starkem Einengen erhielten wir lange farblose spiessförmige Kystalle, die dem gewöhnlichen Harnstoff nicht unähnlich waren; sie wurden abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Stickstoffbestimmung.

0·2425 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt Ammoniak, das 10·4 CC. Säure neutralisirte wovon, 10 CC. = 0·07208 Grm. Stickstoff.

oder:

gefunden	für Dimethylharnstoff berechnet
30·93% Stickstoff	31·8% Stickstoff

Der Schmelzpunkt lag zwischen 97° und 100° C., der Erstarrungspunkt bei 96° C. Wurtz[1] gibt für den von ihm aus Cyansäure-Methyläther bei Einwirkung von Wasser synthetisch erhaltenen (symmetrischen) Dimethylharnstoff den Schmelzpunkt 99·5° C. an.

Schliesslich haben wir noch verlässlicher die Natur des vorliegenden Harnstoffes als symmetrischen nachgewiesen, als es durch blosses Zusammenfallen der Schmelzpunkte möglich ist. Es wurde neuerdings eine Portion Cholestrophan gespalten, und der erhaltene Harnstoff mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt, dann die Flüssigkeit im Kölbchen gekocht, die entweichenden alkalischen Dämpfe in Salzsäure aufgefangen, und ein Platinsalz dargestellt. Bei gleicher Vertheilung der zwei Methyle auf beide Stickstoffatome konnte nur Methylamin und weder Ammoniak noch Dimethylamin entstehen. Das Platinsalz bildete glänzende gelbe Schuppen, die unter dem Mikroskope ganz gleichförmig erschienen.

Platinbestimmung.

0·3704 Grm. gaben 0·1536 Grm. Platin.

---

1 Gmelin-Krant, Suppl. I, 47

Methylaminplatinsalz berechnet	Gefunden
41·6% Platin	41·47% Platin

Darnach ist der erhaltene Harnstoff symmetrischer Dimethylharnstoff und das Cholestrophan ist die Oxalylverbindung davon.

Damit ist eines der Spaltungsproducte des Caffeïns, das in reichlicher Menge entsteht, festgestellt. Es bleibt noch zu untersuchen, was in der grünen Chrommischung nach dem Ausschütteln mit Aether noch vorhanden ist; wir werden dieses in einer späteren Arbeit beschreiben, und gehen nun zu dem, dem Cholestrophan correspondirenden aus Theobromin zu erhaltenden Körper, über.

Oxydation des Theobromins durch Chromsäure.

Das angewandte Theobromin war käuflich und aus Schuchardt's Fabrik bezogen. Um seine Reinheit zu constatiren, wurde eine Quantität in viel heissem Wasser gelöst und der beim Erkalten als weisses Krystallpulver sich abscheidende Theil A getrennt von dem durch Eindampfen der wässerigen Mutterlauge auskrystallisirenden Antheil B analysirt.

Die Analysen wollen wir hier mittheilen, da die bisherigen Analysen des Theobromins (siehe Gmelin's Handbuch, Band VI, pag. 373) einiges zu wünschen übrig lassen.

Analysen.

1. Von A gaben 0·2577 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0·4395 Grm. Kohlensäure und 0·1072 Grm. Wasser.
2. 0·2425 Grm. derselben Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt Ammoniak, welches 10·6 CC. Säure (1 CC. = 0·0721 N) neutralisirte.
3. Von B gaben 0·2559 Grm. bei 100° C. getrocknet 0·4389 Grm. Kohlensäure und 0·1059 Grm. Wasser.
4. Von derselben Substanz neutralisirten 0·1914 Grm. verbrannt 14·9 CC. Säure (1 CC. = 0·00388 Grm. N).

	Theobromin $C_7H_8N_4O_3$ berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	46·67	46·54	—	46·78	—
H	4·44	4·61	—	4·61	—
N	31·11	—	31·51	—	30·19
O	17·78	—	—	—	—

Dieses käufliche Theobromin war daher vorzüglich rein. Es wurde in kleinen Portionen in derselben Weise wie das Caffeïn mit der Chromsäuremischung oxydirt. Die Oxydation erfolgt bedeutend langsamer, daher das Kochen längere Zeit als bei Caffeïn fortgesetzt werden muss. Kocht man dabei am Rückflusskühler, so beobachtet man im Kühlrohr zarte krystallinische Krusten einer flüchtigen Substanz, welche aber nicht identisch mit der im Folgenden zu beschreibenden Methylparabansäure ist. Folgendes Verhältniss gab ein befriedigendes Resultat:

6·5 Grm. Theobromin wurden mit 12 Grm. Kaliumbichromat 14 Grm. concentrirter Schwefelsäure und $^1/_4$ Liter Wasser 16—20 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit scheidet sich beim Erkalten eine kleine Menge eines weissen Pulvers ab, das unangegriffenes Theobromin zu sein scheint. Eine Krystallhaut schwimmt oben nicht wie bei Caffein, schüttelt man aber die grüne Flüssigkeit mit erneuertem Aether und destillirt den Aether ab, so bleibt eine schneeweisse Krystallmasse, die sich in Wasser löst, und daraus in wasserklaren Prismen bis auf den letzten Tropfen auskrystallisirt.

Diese Substanz ist die dem Cholestrophan homologe Monomethylparabansäure.

Monomethylparabansäure.

Bevor wir hierüber unsere Angaben machen, sei kurz des bisher bekannten Auftretens der Monomethylparabansäure gedacht.

Dessaignes[1] erhielt aus Kreatinin einen Körper $C_4H_4N_2O_3$ den er nicht weiter untersuchte und der namenlos blieb, bis Strecker[2] dessen Beziehungen zu der einfachen Parabansäure hervorhob. Neuestens hat H. B. Hill[3] durch Oxydation seiner Methylharnsäure mit Salpetersäure von 1·30 Sp. G. Methylparabansäure erhalten, und einige Eigenschaften derselben angegeben.

Analysen.

1. 0.2072 Grm. gaben 0·2858 Grm. Kohlensäure und 0·0695 Grm. Wasser.

---

[1] Liebig's Ann. 97, 343.

[2] Dasselbe 118, 164.

[3] Ber. chem. Ges. 9, 1093.

2. 0·3302 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0·06674 Grm. Stickstoff als Ammoniak.

	Monomethylparabansäure $C_4H_4N_2O_3$	Gefunden 1.	2.
C	37·50	37·59	—
H	3·12	3·23	—
N	21·87	—	20·21
O	—	—	—

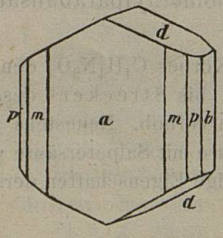
Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus beim Abkühlen, und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nicht. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 148° den Erstarrungspunkt bei 101° C. Hill gibt als Schmelzpunkt 149·5° C. an.

Die Substanz sublimirt bei geringer Erwärmung ohne jede Verkohlung.

Einige der grossen Krystalle haben wir Herrn Prof. Rumpf gegeben, da sie sich aber für krystallographische Messungen wegen der matten Flächen wenig geeignet erwiesen, wurden diese nochmals umkrystallisirt, dabei jedoch wegen der geringen Menge an Material nur glasglänzende Nadeln erhalten.

Über die zuerst erhaltenen dickeren Säulen hatte Prof. Rumpf die Güte folgende Mittheilung zu machen, die sich aber nur auf die Beobachtungen an einem Individuum bezieht.

Fig. 1.



„Die Krystalle zeigen die beistehende Form. Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an, entwickeln in der Säulenzone zwei Prismen *m* und *p*, und die beiden Pinakoide *a* und *b*; als Abgrenzung erscheint ein Brachydoma *d*. Es ist weiters eine Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoid *b* constatirt, ferner, dass die I. optische Mittellinie mit der Zonenachse zusammenfällt, und dass die Ebene der optischen Achsen entweder in dem makrodiagonalen oder brachydiagonalen Hauptschnitte liegt."

Die Monomethylparabansäure zeigt gegenüber Alkalien und Barytwasser dasselbe Verhalten wie Cholestrophan, d. h. Abscheidung von Oxalat und Bildung eines Harnstoffes. Die Zer-

setzung findet gleichfalls schon bei gelindem oder ohne Erwärmen statt und verläuft quantitativ, wie der folgende Titrirversuch beweist, der die für die Gleichung

$$CO\begin{matrix}/NH-CO\\ \backslash NCH_3\cdot CO\end{matrix}\begin{matrix}NaOH\\ |\\ NaOH\end{matrix}+ = CO\begin{matrix}/NH_2\\ \backslash NCH_3\cdot H\end{matrix}+\begin{matrix}COONa\\ |\\ COONa\end{matrix}$$

Methylparabansäure — Methylharnstoff — Natriumoxalat

erforderliche Zahl liefert.

0·2535 Grm. reiner Prismen wurden in 20 CC. titrirter Natronlauge (wovon 10 CC. = 0·0859 Grm. Na_2O) gelöst, fünf Minuten gelinde erwärmt und zurücktitrirt, wobei 14·4 CC. Lauge (= 0·12377 Grm. Na_2O) sich durch die abgespaltene Säure verbraucht zeigten oder in Prozenten:

Nach obiger Gleichung berechnet	Verbraucht
Na_2O.... 48·44%	Na_2O.... 48·82%

Die Ausbeute aus dem Theobromin ist beträchtlich, und mindestens ebenso gross, als die an Dimethylparabansäure aus Caffeïn.

Aus 2 Grm. Theobromin wurden 0·778 Grm. rohe Monomethylparabansäure = 38·9% erhalten.

Wir sind also bisher dahin gekommen, zu zeigen, dass aus Caffein die dimethylirte, aus Theobromin die einfach methylirte Parabansäure bei der Oxydation sich bilden. Da sich die Homologie der beiden Pflanzenstoffe in den bisher beschriebenen Oxydationsproducten wieder findet:

Theobromin... $C_7H_8N_4O_2$	Methylparabansäure... $C_4H_4N_2O_3$
Caffeïn..... $C_8H_{10}N_4O_2$	Dimethylparabansäure. $C_5H_6N_2O_3$

respective das Methyl, um welches das Caffeïn mehr enthält bereits untergebracht ist, so ist zu erwarten, dass der Rest der Basen von C_3 und N_2 auch bei beiden in derselben Form auftritt. Darüber werden wir nächstens Bericht erstatten.

Graz, im Jänner 1881.

Über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren.

Von **Dr. Julius Mauthner** und **Dr. Wilhelm Suida.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1881.)

Zum Studium der bromirten Propionsäuren und Acrylsäuren führte uns das Bestreben, in den Besitz einer vierfach gebromten Propionsäure zu gelangen, die den Ausgangspunkt für synthetische Versuche bilden sollte. Die Eigenschaften und Zersetzungen der bei dieser Gelegenheit von uns studirten Verbindungen boten so viel Neues dar, dass wir es für geeignet halten, die gewonnenen Erfahrungen mitzutheilen.

Es war von vorneherein wahrscheinlich, dass man zu einer Tetrabrompropionsäure gelangen würde, wenn man von einer Monobromacrylsäure ausgehend, durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff eine Bibromacrylsäure darstellen und an diese neuerlich Brom anlagern würde. War die Tetrabrompropionsäure einmal gewonnen, so lag der Versuch nahe, auch sie durch Bromwasserstoff-Entziehung in eine Acrylsäure überzuführen.

Tribrompropionsäure.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns, wie Münder und Tollens[1] bei der Darstellung ihrer β-Bibrompropionsäure der durch die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol entstehende Bibrompropylalkohol. Wir stellten uns diesen dar, indem wir den Allylalkohol mit ungefähr dem doppelten Volumen Eisessig verdünnten und zu der Flüssigkeit Brom zutropfen liessen, so lange dieses aufgenommen wurde; durch

[1] Ann. 167. 222.

Eingiessen in Wasser wurde der gebromte Propylalkohol abgeschieden, mit etwas verdünnter Kalilauge oder schwefeliger Säure von überschüssigem Brom befreit, und von der wässerigen Flüssigkeit durch den Scheidetrichter getrennt. Wir erzielten auf diesem Wege eine wesentlich reichere Ausbeute, als sie Münder und Tollens bei ihrem Verfahren erhalten haben; unsere Ausbeute war fast quantitativ.

Der Bibrompropylalkohol wurde genau nach der Vorschrift von Wagner und Tollens[1] durch Salpetersäure in die entsprechende Bibrompropionsäure übergeführt. Aus dieser wurde nach der Angabe von Philippi und Tollens[2] Monobromacrylsäure dargestellt, die nun das Material für unsere weiteren Versuche zu bilden hatte.

Zur Überführung dieser Monobromacrylsäure in Tribrompropionsäure fanden wir das folgende Verfahren als das vortheilhafteste: Je 20 Grm. Monobromacrylsäure wurden in einen Kochkolben gebracht, und die berechnete Menge Brom auf einmal hinzugefügt. Unter merklicher Abkühlung lösen sich die Krystalle anfangs, ohne dass man eine kräftigere Einwirkung gewahr würde. Nach 5—10 Minuten tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und die dunkle Farbe des Broms weicht einem helleren Rothgelb. Die Geschwindigkeit des Eintrittes der Reaction ist verschieden; bei Verwendung roher Monobromacrylsäure, wie sie einfach durch Abscheidung aus ihrem Kaliumsalze erhalten wurde, trat die Reaction früher ein, als wenn eine reinere Säure zur Verwendung kam. Bringt man die heisse Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction zur Entfernung überschüssig zugesetzten Broms in eine Abdampfschale, so erstarrt häufig ein Theil schon während des Ausgiessens, im Kolben beibt an den Wänden ein prächtig wawellitartig krystallisirter Überzug zurück. Die in der Abdampfschale nach dem Verjagen des Broms zurückbleibende Flüssigkeit erstarrt nach dem Abkühlen zu einem schwach gelb gefärbten harten Krystallkuchen, der in Spuren ein flüchtiges, die Schleimhäute der Augen und Nase auf das heftigste angreifendes Product einschliesst.

---

[1] Ann. 171. 341 Anm.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 512.

Beim Absaugen auf porösen Platten verliert sich der stechende Geruch sowie die gelbe Farbe und zurück bleibt ein fast farbloses Krystallmehl. Dieses wurde aus Petroleumäther einmal umkrystallisirt, und daraus in der Form langer farbloser Prismen die reine Tribrompropionsäure erhalten.

Diese Säure schmilzt unter Wasser zu einem farblosen Öl, das sich in erheblicher Menge löst. Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen die Säure mit grosser Leichtigkeit auf, warme concentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls ohne Veränderung, und lässt sie beim Erkalten in Nadeln ausfallen. Aus Schwefelkohlenstoff wurden Krystalle erhalten, die messbar waren. Herr Dr. Friedrich Becke war so freundlich, die Messungen vorzunehmen, und wir verdanken ihm die folgende Mittheilung:

Tribrompropionsäure.

Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1 \cdot 8360 : 1 : 0 \cdot 3151$.

$\beta = 66° 0'$

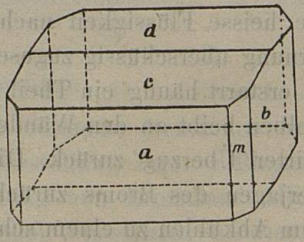
Beobachtete Formen: $a(100)$ $b(010)$ $c(001)$ $d(\bar{1}01)$ $m(110)$ Vergl. Fig. 1.

Die Krystalle aus Schwefelkohlenstoff sind tafelförmig nach a.

Die Krystalle aus Petroleumäther sind nach der Queraxe gestreckt.

	Gemessen		Gerechnet	
am	61°	32′	61°	25·5′
bm	28	5	28	34·5
ad	78	52	78	52
ac	65	58	66	0
	114	22	114	0
cd.....	34	50	35	8
mc	78	13	78	47
	101	10	101	13
dm....	85	27	84	42

Fig. 1.



Die Krystalle zeigen durch a und c gesehen gerade Auslöschung. Die Auslöschungsschiefe auf b beträgt 28° mit der Vertikalaxe im stumpfen Winkel β.

Die Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch die Fläche *c* sind die optischen Axen gut sichtbar. Der Winkel derselben ist klein. Im Schneider'schen Polarisationsapparat wurde derselbe gemessen mit 29° für Glas vom Brechungsindex 1·509 als Medium.

Die Dispersion der optischen Axen ist stark $\rho > \upsilon$. Die ungefähr normal zu *c* austretende erste Mittellinie ist positiv.

Vergleicht man die vorliegenden Krystalle mit den bekannten Krystallen der Bibrompropionsäure, so ergeben sich einige Winkelähnlichkeiten. Der von Wagner und Tollens angegebene Winkel von 65—66° erinnert an den Winkel *a c* in unseren Krystallen.

Die von Zepharovich gemessenen Krystalle lassen weniger Ähnlichkeit erkennen. Die Axenschiefe weicht allerdings nur um 5° circa ab. Dagegen ist die optische Orientirung ganz anders.

Die Säure schmilzt genau bei 95° C. und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·4749 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure gaben 0·0538 Grm. Wasser und 0·2079 Grm. Kohlensäure.

0·3114 Grm. der trockenen Säure gaben 0·5496 Grm. Bromsilber und 0·0091 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_3H_3Br_3O_2$	Gefunden
C	11·58%	11·93%
H	0·96	1·25
Br	77·17	77·26

Die Verbrennung wurde im Bajonettrohre mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale vorgenommen.

Baryumsalz. Nach mehrfachen Versuchen, ein Salz unserer Tribrompropionsäure darzustellen, ergab sich folgender Weg als der geeignetste. Eine warme alkoholische Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, nach dem Filtriren erkalten gelassen, wobei sich die Baryumverbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln aus der Lösung abschied.

Das Salz enthält Krystallwasser, doch waren wir nicht im Stande eine genaue Bestimmung desselben durchzuführen, da die Krystalle sofort nach dem Abpressen beim Liegen an der Luft zu verwittern beginnen. Wir erhielten bei zwei Versuchen mit

frisch bereiteter Substanz durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 9·79% und 9·73% Wasser, während ein anderes Mal als die Substanz etwas länger gelegen hatte, 7·92% und 7·68% Wasser erhalten wurden. Die Formel:

$$(C_3Br_3H_2O_2)_2Ba+5H_2O$$

verlangt 10·61%, die Formel:

$$(C_3Br_3H_2O_2)_2Ba+4H_2O$$

fordert 8·69% Wasser.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0·4839 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·1478 Grm. schwefelsaures Baryum.

II. 0·5769 gaben 0·1761 Grm. schwefelsaures Baryum.

III. 0·5081 Grm. gaben 0·7538 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $(C_3Br_3H_2O_2)_2Ba$	Gefunden I	II	III
Ba	18·10%	17·96	17·95	—
Br	63·41	—	—	63·13

In der Literatur finden sich zwei Angaben über Tribrompropionsäure. Linnemann und Penl[1] geben an, bei der Oxydation des Acroleïnbromids durch Salpetersäure, wenn von letzterer ein Überschuss vorhanden war, neben viel Oxalsäure eine aus kochendem Benzol umkrystallisirbare, bei 93° C. schmelzende „Tribrompropionsäure" erhalten zu haben. Bei dem geringen Unterschiede der Schmelzpunkte dieser letzteren und unserer Tribrompropionsäure wäre es möglich, dass beide identisch sind. Etwas Genaueres darüber auszusagen sind wir desshalb nicht im Stande, weil Linnemann und Penl ihre Säure nicht weiter beschreiben. Ebensowenig können wir sagen, ob unsere Säure mit einer bei 92° C. schmelzenden Tribrompropionsäure identisch ist oder nicht, welche von Michael und Norton[2] aus α-Monobromacrylsäure durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung erhalten wurde.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 1097.

[2] American. chem. Journal 2. 18. Wir citiren hier nach dem soeben erschienenen 2. Heft von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie pag. 275, da uns die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

Zersetzung der Tribrompropionsäure. Das Studium der Salze dieser und der später zu beschreibenden Säuren führte uns zur Beobachtung einer interessanten Zersetzungsweise dieser Säuren, die geeignet ist, auf ihre Constitution einiges Licht zu werfen. Kocht man eine wässerige Lösung von tribrompropionsaurem Baryum, so bemerkt man nach einiger Zeit das Auftreten von weissen Dämpfen über der Flüssigkeit und eines an Phosphoroxychlorid erinnernden Geruches, die Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von Brombaryum.

Als wir nun eine wässerige Lösung des tribrompropionsauren Baryums im zugeschmolzenen Glasrohre während einiger Stunden auf 130° C. erhitzten, fanden wir beim Öffnen des Rohres, dem reichlich Kohlensäure entströmte, unter der wässerigen Flüssigkeit ein Öl angesammelt, das getrennt, getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Fast die ganze Flüssigkeit ging zwischen 88 und 89·5° C. über.

Das Destillat zeigte einen an Phosphoroxychlorid erinnernden Geruch und fing nach ganz kurzer Zeit an, sich zu trüben, und in erheblicher Menge einen weissen festen Körper abzuscheiden. Die Analyse des möglichst rasch aufgesammelten Öles gab folgende Zahlen:

0·2602 Grm. gaben 0·5277 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_2H_2Br_2$	Gefunden
Br	86·02%	86·30%

Die Analyse sowie die Eigenschaften dieses Oeles lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass wir es hier mit dem unsymmetrischen Bibromaethylen zu thun haben, dessen Constitution durch die Arbeiten von Anschütz[1] und Demole[2] aufgeklärt ist. In einfachster Form lässt sich die beobachtete Zersetzung des tribrompropionsauren Baryums durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_3Br_3H_2O_2)_2Ba = 2CO_2 + BaBr_2 + 2C_2H_2Br_2.$$

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2073.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2245.

Bibromacrylsäure.

Ganz in derselben Weise wie bei der Darstellung der Monobromacrylsäure aus Bibrompropionsäure verfuhren wir bei der Darstellung der Bibromacrylsäure aus Tribrompropionsäure. Es wurden Portionen von je 30 Grm. der letzteren mit der berechneten Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einmal aufgekocht, rasch abgekühlt und das herausfallende Salzgemenge abgesaugt. Durch Lösen der Krystallmasse in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther wurde die Bibromacrylsäure abgeschieden. Das alkoholische Filtrat lieferte bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine kleine Menge minder reiner Säure.

Die rohe Säure wurde nach dem Absaugen auf porösen Platten aus Petroleumäther umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt reichlichere Mengen dieser Säure auf, als von der Tribrompropionsäure, und liefert sie in farblosen warzigen Krystalldrusen. Es gelang uns bei mehrfachen Versuchen nicht, die Säure in messbaren Krystallen zu erhalten.

Die Säure löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unter Wasser, das von ihr nicht allzuviel aufnimmt, schmilzt sie zu einem farblosen Öl; in warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unverändert, um sich beim Erkalten wieder in Nadeln abzuscheiden.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 85° C.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

0·3645 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure gaben 0·04 Grm. Wasser und 0·2125 Grm. Kohlensäure.

0·3848 Grm. der trockenen Säure gaben 0·6056 Grm. Bromsilber und 0·0138 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_3H_2Br_2O_2$	Gefunden
C	15·65%	15·89%
H	0·87	1·21
Br	69·57	69·62

Diese Säure ist zweifellos indentisch mit einer von Jackson und Hill[1] nach ihrer Angabe bei 83—84° C. schmelzenden Bibromacrylsäure, die sie beim Eintragen von Mucobromsäure in Ätzbaryt erhalten haben, indem die Eigenschaften des Blei- und Silbersalzes sowie die bei der Zersetzung durch Ätzbaryt auftretenden Producte vollkommen übereinstimmen.

Bleisalz. Eine wässerige Lösung der Säure mit Bleicarbonat gekocht lieferte nach dem Abfiltriren und Erkalten farblose Krystallblättchen die kein Krystallwasser enthielten, und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·2382 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·1076 Grm. schwefelsaures Blei.

	Berechnet	Gefunden
Pb	31·13%	30·86%

Silbersalz. Dasselbe bildet seidenglänzende lange Nadeln, und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·1635 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0·0519 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32·05%	31·74%

Jackson und Hill fanden, dass ihre Bibromacrylsäure durch Kochen mit Ätzbaryt neben Monobromacetylen und kohlensaurem Baryt reichliche Mengen von Malonsäure liefere, wir mussten also zur Feststellung der Identität ihrer Säure mit der unserigen gleichfalls die Einwirkung von Ätzbaryt studiren.

In der That lieferte unsere Bibromacrylsäure bei der gleichen Behandlung reichliche Mengen von Malonsäure. Nach dem Kochen mit Barytwasser wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft und aus dem Rückstand durch Extraction mit Äther die Malonsäure gewonnen. Einmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkohle genügte, um die Säure im Vacuum in grossen Krystallen anschiessen zu sehen. Diese letzteren schmolzen bei 130—131° C. und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1671.

0·2952 Grm. der bei 100° C. getrockneten Säure gaben 0·1024 Grm. Wasser und 0·3716 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für $C_3H_4O_4$	Gefunden
C	34·61%	34·33%
H	3·85	3·86

Zum Überflusse wurde durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt, das unter dem Miskroskope die „zerfressenen Prismen" (Baeyer) des malonsauren Silbers zeigte.

0·3414 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2923 Grm. Chlorsilber und 0·0105 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	67·92%	67·51%

Wir wollen gleich hier erwähnen, dass Wallach und Hunäus[1] aus Chloralid eine Dichloracrylsäure erhalten haben, die ebenfalls leicht in Malonsäure überzuführen war.

Zersetzung der Bibromacrylsäure.

Jackson und Hill[2] haben gefunden, dass die Bibromacrylsäure beim Kochen mit Ätzbarytlösung Monobromacetylen entwickelt. Es wäre von grösstem Interesse gewesen, wie aus der Tribrompropionsäure auch aus der Bibromacrylsäure das unsymmetrische Bibromaethylen, also eine Vorstufe des Monobromacetylens zu erhalten. Dies schien aber um so schwieriger, als Jackson und Hill angeben, aus Mucobromsäure ausser Bibromacrylsäure noch eine Säure erhalten zu haben, die höchstwahrscheinlich als Brompropiolsäure aufzufassen ist, dass also die Bromwasserstoffabspaltung aus der Bibromacrylsäure der Kohlensäureabspaltung und Bildung von Bromacetylen vorhergeht.

Unsere Versuche lehrten uns, dass das Bibromaethylen aus Bibromacrylsäure erhalten werden könne, wenn auch viel

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 569.

[2] L. c.

schwieriger als aus der Tribrompropionsäure und mit allerdings sehr geringer Ausbeute.

Versuche, durch Erhitzen der wässerigen Lösung des bibromacrylsauren Baryums bis auf 200° C. das Bibromaethylen zu erhalten, schlugen fehl. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, und das entströmende Gas bestand aus Kohlensäure und Monobromacetylen. Das Gas in Barytlösung geleitet erzeugte kohlensauren Baryt, und gab in ammoniakalischer Silberlösung einen äusserst explosiven Niederschlag.

Die Zersetzung war also ganz analog der von Wallach[1] beobachteten Spaltung der Dichloracrylsäure aus Chloralid verlaufen.

Kein besseres Resultat lieferte die trockene Destillation des Baryumsalzes.

Als wir dann die Bibromacrylsäure bloss mit Wasser auf 180° während mehrerer Stunden erhitzten, erhielten wir eine geringe Menge eines zwischen 85° und 90° C. übergehenden Öles, das den Geruch das Bibromaethylens sowie die Eigenschaft zeigte, sich rasch zu polymerisiren.

Eine Brombestimmung, deren Resultat einiges zu wünschen übrig lässt, wollen wir nicht unterlassen hier anzuführen, da sie immerhin geeignet ist, zur Feststellung der Identität beizutragen.

0·1394 Grm. des Öles gaben 0·2776 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_2H_2Br_2$	Gefunden
Br	86·02%	84·74%

Wie wir später zeigen werden, verhält sich die Tribromacrylsäure in Bezug auf ihre Zersetzlichkeit zur Tetrabrompropionsäure ganz ähnlich, wie die Bibromacrylsäure zur Tribrompropionsäure.

Tetrabrompropionsäure.

Die Bibromacrylsäure besitzt nicht mehr die Fähigkeit, schon in der Kälte Brom aufzunehmen. Will man, von ihr ausgehend, zu einer Tetrabrompropionsäure gelangen, so muss man das Brom in der Wärme einwirken lassen, in ähnlicher Weise wie dies bei

[1] Ann. 203. 94.

der Darstellung der höher bromirten Buttersäuren aus den entsprechenden Crotonsäuren der Fall ist.[1] Erwähnen wollen wir, dass es Wallach und Hunäus[2] nicht gelang, an ihre aus Chloralid erhaltene Bichloracrylsäure, selbst in der Wärme, Brom zu addiren.

Die Anlagerung von Brom an die Bibromacrylsäure gelingt am besten, wenn man diese letztere mit der berechneten Menge Brom allein in einem zugeschmolzenen Rohre einige Stunden der Temperatur von 100° aussetzt. Nach dem Erkalten findet man das Brom verschwunden, und die Tetrabrompropionsäure in Form einer schwach gefärbten, harten Krystallmasse ausgeschieden. Nachdem man etwas überschüssiges Brom auf dem Wasserbade verjagt und die Säure aus Petroleumäther umkrystallisirt hat, erhält man sie in Form farbloser Täfelchen, die bei 125·5—126° C. schmelzen, nachdem sie schon bei 110° angefangen hatten zu erweichen.

Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich ganz ähnlich, wie die beiden vorher beschriebenen Säuren, unter Wasser schmilzt auch sie zu einem Öl, und ist gegen concentrirte Schwefelsäure ebenso widerstandsfähig. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bromentwickelung.

0·4830 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1670 Grm. Kohlensäure und 0·0359 Grm. Wasser; 0·3100 Grm. gaben 0·5784 Grm. Bromsilber und 0·0139 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_3H_2Br_4O_2$	Gefunden
C.....	9·23	9·43
H.....	0·51	0·82
Br	82·05	82·67

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, Salze dieser Säure darzustellen, da sich diese sehr leicht, insbesondere bei Gegenwart von Wasser und Basen in ähnlicher Weise zersetzt, wie die Tribrompropionsäure bei höherer Temperatur. Als wir eine wässerige Lösung der Säure in der Kälte mit kohlensaurem Baryt neutrali-

[1] Kekulé, Lehrb. II. 283.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 568.

sirten und das Filtrat einzudampfen versuchten, trat bei ungefähr 70° C. plötzlich eine Trübung ein, und am Boden des Gefässes sammelte sich ein Öl an. Als wir darauf eine kalt bereitete wässerige Lösung des Barytsalzes im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur einzudampfen versuchten, zeigte sich auch hier nach ganz kurzer Zeit der Boden des Gefässes mit Öltröpfchen bedeckt. Ebenso misslang der Versuch, aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirtes Baryumsalz darzustellen.

Zersetzung der Tetrabrompropionsäure. Die bei den Versuchen, ein krystallisirtes Salz darzustellen, gewonnenen Erfahrungen erleichterten das Studium der Zersetzung der Tetrabrompropionsäure, indem wir einfach die wässerige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt zu neutralisiren und das Filtrat auf 70—80° zu erwärmen brauchten, um eine vollkommen glatte Zersetzung herbeizuführen. Das auf diese Weise sofort vollkommen farblos gewonnene Öl ging bei der Destillation zwischen 163° und 164° über und erwies sich durch diesen Siedepunkt[1] im Zusammenhalte mit den folgenden Analysen als Tribromaethylen.

I. 0·6163 Grm. gaben 0·2177 Grm. Kohlensäure und 0·0405 Grm. Wasser.

II. 0·3433 Grm. gaben 0·7306 Grm. Bromsilber.

III. 0·1588 Grm. gaben 0·3384 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für C_2HBr_3	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C	9·06	9·63	—	—
H	0·38	0·73	—	—
Br	90·56	—	90·56	90·68

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:

$$(C_3Br_4HO_2)_2Ba = BaBr_2 + 2CO_2 + 2C_2Br_3H.$$

Tribromacrylsäure.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Tetrabrompropionsäure ist es begreiflich, dass die Bromwasserstoffabspaltung und die Bildung einer Tribromacrylsäure nicht ohne bedeutende Verluste

[1] S. Demole Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 318.

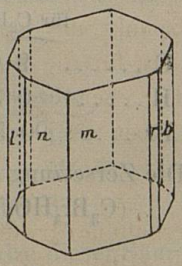
bewerkstelligt werden konnte. Wiewohl wir immer die genau berechnete Menge alkoholischen Kalis zur Abspaltung des Bromwasserstoffes verwendeten und die Temperatur von 60° C. nicht überschritten, so reagirte die Flüssigkeit doch stets sauer und liess auf Zusatz von Wasser immer etwas Öl fallen. Durch möglichst genaues Neutralisiren mit Kali und Schütteln der wässerigalkoholischen Flüssigkeit mit Äther wurde das Öl entfernt und dann nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch neuerliches Ausschütteln mit Äther die Perbromacrylsäure gewonnen. Diese stellt nach den Verjagen des Äthers und einigem Verweilen auf dem Wasserbade eine wawellitartig aussehende dichte Krystallmasse dar. Sie konnte durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, und in der Form messbarer Krystalle gewonnen werden. Der Freundlichkeit des Herrn Dr. Friedrich Becke verdanken wir folgende Mittheilung über die Krystalle.

Die Krystalle sind stark verzogen; die auftretende Combination ist eine andere als bei den später zu beschreibenden Krystallen.[1] Es treten nämlich in der Prismenzone zwei neue Flächen auf: m (210) und n ($2\bar{1}0$). Die Pyramidenflächen treten mehr zurück, und die kurze Säule wird durch eine rauhe, nur schlecht messbare schiefe Endfläche c (001) geschlossen. Vergl. Fig. 2.

Die gemessenen Winkel stimmen erträglich mit der Rechnung auf Grund der pag. 14 mitgetheilten Elemente:

	Gemessen	Gerechnet
$b.l$	44° 22′	44° 11′
$l.n$	18 1	17 59
$m.n$....	54 24	54 27
$m.r$....	18 43	18 42
$m.c$ ...	65 38	65 57
$n.c$	65 11	65 16
$r.c$	70 15?	71 56

Fig. 2.



Die Flächen b, l und r sind äusserst schmal und schlecht messbar.

Die Säure schmilzt bei 117° C., löst sich wie die früher erwähnten Säuren in den üblichen Lösungsmitteln auf, und verhält

[1] S. pag. 14.

sich ebenso wie diese gegen Wasser und concentrirte Schwefelsäure.

Die Verbrennung dieser Säure bot bei der Anwendung von chromsaurem Blei und einer vorgelegten Silberspirale insoferne Schwierigkeiten, als die Resultate, wie dies bei ähnlichen Substanzen vielfach beobachtet ist, zu hoch ausfielen.

I. 0·4229 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0·1896 Grm. Kohlensäure und 0·0323 Grm. Wasser.

II. 0·4998 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·2306 Grm. Kohlensäure und 0·0371 Grm. Wasser.

III. 0·2924 Grm. der trockenen Säure gaben 0·5383 Grm. Bromsilber.

IV. 0·2370 Grm. Substanz gaben 0·4351 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_3HBr_3O_2$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	11·65%	12·23	12·58	—	—
H	0·32	0·85	0·82	—	—
Br	77·67	—	—	78·34	78·12

Genau dieselbe Säure erhielten wir bei den ersten Versuchen, aus der Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoffabspaltung und Bromanlagerung zur Tetrabrompropionsäure zu gelangen. Sowohl die Zusammensetzung als das Krystallsystem und der Schmelzpunkt des damals erhaltenen Productes waren genau gleich den für die Tribromacrylsäure ermittelten. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 117°C. Herr Dr. F. Becke theilte uns damals über die Krystalle das Folgende mit:

Tribromacrylsäure

zuerst erhaltene Krystalle.

Krystallsystem: triklin.

Elemente: $\alpha = 89° 13'$; $\beta = 62° 26·4'$; $\gamma = 91° 14'$

$A = 89° 16'$; $B = 62° 27·6'$; $C = 90° 30·6'$

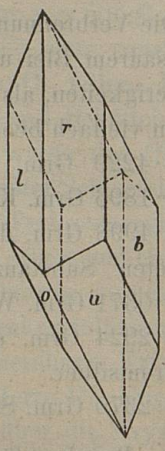
$a : b : c = 1·1279 : 1 : 1·1496$.

Beobachtete Flächen:

b (010); r (110); l ($1\bar{1}0$); o ($\bar{1}11$); u ($\bar{1}\bar{1}1$). Vergl. Fig. 3.

	Gemessene Winkel	Berechnete Winkel
br	44° 42′	44° 41′
bl	44 13	44 11
rl	91 11	91 8
bu	47 19	47 19
bo	48 10	48 10
ru	45 19	45 45
lo	46 29	45 58
ou	84 55	84 31

Fig. 3.



Die Krystalle haben monoklinen Habitus, indem die Pyramiden *o* und *u* ferner die Prismenflächen *r* und *l* in der Regel gleich stark ausgebildet sind.

Leider sind die Krystalle für optische Untersuchung zu klein; es liess sich blos auf *b* schiefe Auslöschung constatiren. Axenbilder sind in dieser Richtung nicht wahrzunehmen. Das Bild einer der optischen Axen sieht man durch eine Platte, welche die vordere Prismenkante abstumpft.

Eine Brombestimmung gab folgende Werthe:

0·3019 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·5329 Grm. Bromsilber und 0·0124 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_3Br_3HO_2$	Gefunden
Br	77·67%	78·16%

Diese auffallende Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dass irrthümlicher Weise eine zu grosse Kalimenge bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Tribrompropionsäure verwendet wurde, so dass sich offenbar eine Brompropiolsäure gebildet hat, welche dann durch Bromanlagerung in Tribromacrylsäure überging.

Baryumsalz. Durch Neutralisiren der alkokolischen Lösung der Tribromacrylsäure mit kohlensaurem Baryt in der Kochhitze, Filtriren und Erkaltenlassen wurde das Baryumsalz in Form von verfilzten seidenglänzenden Nadeln erhalten.

Dasselbe enthält 5 Moleküle Krystallwasser, welches bei 80—85° C. weggeht.

I. 0·3497 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Trocknen bei 85° C. 0·0365 Grm. Gewichtsverlust.

II. 0·3805 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0·1035 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3721 Grm. desselben Salzes gaben 0·1015 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $(C_3Br_3O_2)_2Ba+5H_2O$	Gefunden		
		I	II	III
H_2O	10·67%	10·43	—	—
Ba	16·25	—	15·99	16·04

Calciumsalz. Dieses Salz wurde in der gleichen Weise wie das vorhergehende erhalten, und bildet lebhaft seidenglänzende verfilzte Nadeln.

Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, das es bei 80° C. verliert.

0·2058 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben beim Trocknen bei 80° C. 0·0168 Grm. Gewichtsverlust.

0·1470 Grm. desselben Salzes gaben 0·0273 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet für $(C_3Br_3O_2)_2Ca+3H_2O$	Gefunden
H_2O	7·61	8·16
Ca	5·63	5.46

0·1881 Grm. des bei 80° C. getrockneten Salzes gaben 0·0383 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6·09	5·99

Zersetzung der Tribromacrylsäure. Wie schon früher bei der Bibromacrylsäure erwähnt, tritt die Kohlensäureabspaltung bei der Tribromacrylsäure bedeutend schwerer ein, als bei der Tetrabrompropionsäure, aus der sie hervorgegangen ist. Bei alledem geht die Zersetzung des tribromacrylsauren Baryums viel glatter in der vorausgesetzten Weise vor sich, als dies bei der Bibromacrylsäure der Fall ist. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes im zugeschlossenen Rohre auf 115—120° C. erhitzt, lieferte nebst

reichlicher Menge von Kohlensäure ein Öl, welches zwischen 163 und 165° C. überdestillirte, und das sich der folgenden Brombestimmung zufolge wieder als Tribromaethylen erwies.

0·2379 Grm. gaben 0·5106 Grm. Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	90·56%	91·33%

Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$(C_3Br_3O_2)_2Ba + H_2O = CO_3Ba + CO_2 + 2C_2HBr_3.$$

Versuche, die angestellt wurden, um durch Bromaddition von der Tribromacrylsäure zu einer Perbrompropionsäure zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Tribromacrylsäure wurde mit der entsprechenden Menge Brom successive bis 200° C. im geschlossenen Rohre erhitzt, ohne dass eine Aufnahme von Brom erfolgt wäre. Das Product zeigte den Schmelzpunkt und den Bromgehalt der Tribromacrylsäure. Diese Unfähigkeit, Brom aufzunehmen, erinnert an das Verhalten des Hexabromäthans und Hexachloräthans, welche bei höherer Temperatur 1 Molekül Brom, respective Chlor abspalten. Wie wir gesehen haben, nimmt schon die Bibromacrylsäure erst bei 100° 1 Molekül Brom auf und es müsste die Temperatur, bei der sich eine Perbrompropionsäure bilden würde, offenbar höher liegen. Nun spaltet schon die Tetrabrompropionsäure beim Erwärmen sehr leicht Brom ab, um so leichter müsste dies bei einer noch höher bromirten Propionsäure der Fall sein. Aus den angeführten Gründen scheint eine Pentabrompropionsäure nicht existenzfähig zu sein.

Als Nachtrag zu unseren bisherigen Mittheilungen wollen wir hier noch Folgendes anschliessen.

Die stufenweise mit höherem Bromgehalte zunehmende Labilität der gebromten Propion- und Acrylsäuren liess es wünschenswerth erscheinen, auch jene Bibrompropionsäure auf ihre Zersetzlichkeit zu prüfen, die uns als Ausgangsmaterial für

unsere sämmtlichen Versuche gedient hatte, um so mehr, als während unserer Arbeit eine Mittheilung von Wallach[1] erschien, an deren Schluss[2] ein Versuch erwähnt ist, der zeigt, dass β-Monochloracrylsäure keine der Spaltung der Dichloracrylsäure analoge Zersetzung erleidet, wenn dieselbe mit überschüssigem Baryt gekocht wird. Wir erhitzten die von Tollens und seinen Schülern mit β bezeichnete Bibrompropionsäure mit einem Überschusse von Kali in alkoholischer Lösung durch mehrere Stunden. Dabei konnte sich analog der Bildung von Monobromacetylen aus Bibromacrylsäure nach Jackson und Hill und von Monochloracetylen aus Bichloracrylsäure nach Wallach Acetylen bilden. Um letzteres nachweisen zu können, wurde in folgender Weise verfahren:

Das sich aus dem Kochkolben entwickelnde Gas wurde in derselben Weise in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen, wie dies von einem von uns[3] bei der Darstellung des Acetylens aus Jodoform und Quecksilberäthyl geschehen war.

Der in der Silberlösung erhaltene Niederschlag war hellgrau gefärbt, entwickelte beim Übergiessen mit Salzsäure ein brennbares Gas und explodirte heftig beim Erhitzen.

Zur Gewinnung des Gases zersetzten wir den Silberniederschlag ebenso, wie dies in der oben citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Gas gab bei der Analyse im Eudiometer folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp.	Red. Vol.[4]
Angewandtes Gas	88·2	0·1236	12·5	9·51
Nach Zusatz von Sauerstoff	344·08	0·3819	12·7	121·97
Nach der Explosion...	324·8	0·3605	13·3	108·13
Nach der Absorption der Kohlensäure ...	290·2	0·3259	14·0	89.967

Auf 1 Vol. berechnet ist:

Contraction ..... 1·46

Kohlensäure ..... 1·91

---

[1] Zur Kenntniss der Dichloracrylsäure, Ann. 203.

[2] pag. 94.

[3] Suida, Sitzber. d. kais. Akad. II. Abth. Juliheft 1880.

[4] Auf 1 M. Druck und 0° C.

für Acetylen berechnet:

Contraction ..... 1·5
Kohlensäure..... 2·0

Demzufolge gibt die β-Bibrompropionsäure Acetylen, und erleidet somit eine Zersetzung ähnlich der Tribrompropionsäure und Tetrabrompropionsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier bei der Anwendung eines Überschusses von alkoholischem Kali gleich das Endproduct der durch dieses letztere bewirkten Zersetzung auftritt.

Als eine eben so weitgehende Spaltung der Tribrompropionsäure kann jene Reaction betrachtet werden, die aus Bibromacrylsäure (die ja aus Tribrompropionsäure entsteht) das von Jackson und Hill beobachtete Monobromacetylen liefert.

Die gleichweit gehende Zersetzung der Tetrabrompropionsäure müsste ein Bibromacetylen liefern. Da wir jedoch eine Vorstufe dieses noch hypothetischen Körpers in dem Tribromaethylen erhalten haben, und dieses letztere auf anderem Wege leichter zu beschaffen ist, haben wir vorläufig Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Fragen wir uns nach der Constitution der im Vorigen besprochenen Säuren, so zeigt es sich, dass als günstigster Ausgangspunkt zur Ermittlung derselben die Bibromacrylsäure zu wählen ist. Fassen wir die leichte Umsetzung dieser letzteren in Malonsäure, wie schon Jackson und Hill dies gethan haben, als ein Argument auf, dieser Säure die Constitution

$$\begin{array}{l} CBr_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

zuzuschreiben, so wird diese Anschauung bestätigt durch die Zersetzung der Bibromacrylsäure in Kohlensäure und das Bibromaethylen, dem zweifellos die Formel:

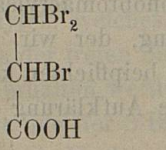
$$\begin{array}{l} CBr_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

zukommt.

Wollte man der Bibromacrylsäure die zweite mögliche Constitutionsformel zuschreiben, so würde die Entstehung der Malonsäure sich nur sehr gezwungen erklären lassen, und man müsste ferner die Bildung des unsymmetrischen Bibromaethylens durch eine Atomwanderung erklären, die in diesem Falle äusserst unwahrscheinlich wird, wenn man die grosse Labilität dieses Körpers ins Auge fasst. Die von Jackson und Hill aus Mucobromsäure, von uns aus Tribrompropionsäure erhaltene Säure ist demnach als β-Bibromacrylsäure zu bezeichnen.

Indem wir die Constitution dieser Säure als feststehend betrachten, sind wir in der Lage, die Constitution jener Säuren zu erschliessen, aus denen sie einerseits hervorgegangen ist, in die sie anderseits übergeführt wurde.

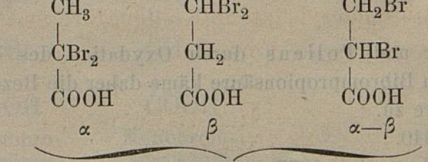
Der von uns dargestellten Tribrompropionsäure kommt, da sie durch Anlagerung von Brom entstanden ist, eine Formel zu, bei der zwei Bromatome an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden erscheinen, während das dritte Bromatom jedenfalls die β-Stellung einnimmt. Wir müssen unserer Tribrompropionsäure daher die Formel:



geben und sie als α-β-β-Tribrompropionsäure bezeichnen.[1]

---

[1] Es ist entschieden nothwendig, die Nomenklatur dieser und analoger Säuren auf das Strengste durchzuführen, soll sie nicht statt Aufklärung über die Constitution der Körper zu geben, vielmehr eine Verwirrung der Begriffe herbeiführen. Bezeichnet man mit α die Substitutionsorte an dem mit der Carboxylgruppe direct verbundenen Kohlenstoffatom, und die Substitutionsorte an dem indirect mit der Corboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom mit β, so ergeben sich z. B. für die drei möglichen Fälle der Zusammensetzung einer Bibrompropionsäure folgende Bezeichnungen:



Bibrompropionsäure.

Der Monobromacrylsäure, die durch Bromanlagerung in unsere Tribrompropionsäure übergeht, kommt daher die Formel zu:

$$\begin{array}{l} CHBr \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Wagner und Tollens[1] schreiben dieser bei 69—70° schmelzenden Säure dieselbe Formel zu, und bezeichnen sie auch als β-Monobromacrylsäure. Wir gerathen allerdings durch unsere Schlussfolgerung in einen für uns bis jetzt unlösbaren Widerspruch mit einer Angabe von Wallach und Reincke[2], die eine bei 115° schmelzende Monobromacrylsäure durch Reduction von Brommilchsäure-Chloralid erhalten haben, der in Folge ihrer Entstehungsweise ebenfalls die β-Formel zugeschrieben werden muss.

Wallach und Reincke nehmen auf Grund ihrer Versuche an, dass die beiden Monobromacrylsäuren von Tollens identisch seien, eine Anschauung, der wir, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, nicht beipflichten können, wenn wir auch sagen müssen, dass uns eine Aufklärung dieses Widerspruches heute unmöglich ist.

Die von uns erhaltene Tetrabrompropionsäure entsteht durch Bromanlagerung aus der β-Bibromacrylsäure, ihre Formel ist daher:

$$\begin{array}{l} CBr_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{array}$$

Der von Münder und Tollens durch Oxydation des Bibrompropylalkohols erhaltenen Bibrompropionsäure käme daher die Bezeichnung α—β Bibrompropionsäure zu.

[1] Ann. 171. 340.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1877. 2128.

Für die Tribromacrylsäure ist nur die eine Formel:

$$\begin{array}{l} CBr_2 \\ \| \\ CBr \\ | \\ COOH \end{array}$$

möglich.

Unsere Versuche haben gelehrt, dass die Abspaltung von Kohlensäure und die Bildung von substituirten Aethylenen mit der Zunahme der Bromatome im Moleküle erleichtert wird, und dass dieselbe viel leichter eintritt, wenn sich zu gleicher Zeit Bromwasserstoff abspaltet, d. h. also, dass die Propionsäuren viel leichter zerfallen als die aus ihnen hervorgegangenen Acrylsäuren. So gibt das tetrabrompropionsaure Baryum schon beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 70° C. (in geringem Masse auch schon bei gewöhnlicher Temperatur) das Tribromaethylen, während das tribromacrylsaure Baryum erst beim Erhitzen auf eine 100° übersteigende Temperatur dasselbe substituirte Aethylen liefert. — Ebenso gibt das tribrompropionsaure Baryum in wässeriger Lösung bei 130° C. ein Bibromaethylen, welches aus dem bibromacrylsauren Baryum gar nicht, aus der freien Säure erst beim Erhitzen auf 180° in geringer Menge erhalten werden konnte.

Die Monobromacrylsäure aus der β-Bibrompropionsäure von Tollens liefert erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali Acetylen.

Im Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der Formeln der hier in Betracht kommenden gebromten Propion- und Acrylsäuren, sowie der aus ihnen durch Kohlensäure- und Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Producte nach den von Tollens und seinen Mitarbeitern, Jackson und Hill und uns erhaltenen Resultaten:

I.

CH_2Br	$CHBr$		CH
$\vert$	$\|\|$		$\|\|$
$CHBr$	CH	—	CH
$\vert$	$\vert$		
$COOH$	$COOH$		
Bibrompro-pionsäure	Monobrom-acrylsäure		Acetylen

II.

$CHBr_2$	CBr_2	CBr [1]	CBr
|	‖	‖	‖
$CHBr$	CH	C	CH
|	|	|	
$COOH$	$COOH$	$COOH$	
Tribrompro-pionsäure	Bibrom-acrylsäure	Brompro-piolsäure	Monobrom-acetylen
		CBr_2	CBr
		‖	‖
		CH_2	CH
		Bibrom-aethylen	Monobrom-acetylen

III.

CBr_3	CBr_2	
|	‖	CBr_2
$CHBr$	CBr	‖
|	|	$CHBr$
$COOH$	$COOH$	
Tetrabrom-propionsäure	Tribrom-acrylsäure	Tribrom-aethylen

Zum Schlusse geben wir eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der besprochenen Säuren.

I.

	Schmp.	Diff.
Bibrompropionsäure [2] (stabilere Form)	64—65°	
		30—31°
Tribrompropionsäure	95°	
		30·5—31°
Tetrabrompropionsäure	125·5—126°	

II.

	Schmp.	Diff.
Monobromacrylsäure	69—70°	
		15—16°
Bibromacrylsäure	85°	
		32°
Tribromacrylsäure	117°	

[1] S. Jackson und Hill l. c.

[2] Münder u. Tollens, Ann. 167, 228.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit in der Differenz der Schmelztemperaturen Bei einem Blick auf die voranstehende Tabelle der Constitutionsformeln drängt sich die Vorstellung auf, dass die Gleichmässigkeit in der Zunahme der Schmelztemperatur bei den Propionsäuren durch die schrittweise Zunahme der Anzahl der Bromatome an dem Eckkohlenstoffe begründet sei. Eine andere Regelmässigkeit finden wir bei den Acrylsäuren wieder, wo durch den Eintritt eines zweiten Bromatomes (in die β-Stellung) die Schmelztemperatur um 15—16° steigt, während durch den Eintritt eines dritten Bromatomes (in die α-Stellung) eine doppelt so grosse Differenz der Schmelztemperaturen eintritt.

Nachtrag zu der am 7. Jänner gemachten Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure.

Von **Ernst Brücke.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

Der besagten Mittheilung und der Berichtigung vom 20. Jänner habe ich Folgendes hinzuzufügen: Ich löste die Substanz, wie ich sie in diesen Berichten Bd. LXXXIII, 3. Abtheilung, S. 7 beschrieben habe, und wie sie mir als Rest geblieben war, ohne zu Erwärmen in Wasser auf, dem ich Ammoniak hinzugefügt hatte. Nach vollendeter Lösung neutralisirte ich den nicht beträchtlichen Überschuss des letzteren genau mit Essigsäure und goss unter Umrühren die so erhaltene Flüssigkeit in eine grössere Menge Weingeist von 95 Volumprocent.

Anfangs trat nur eine geringe Trübung ein; dann aber wurde dieselbe stärker und stärker und endlich ballte sie sich zu einem wolkigen Niederschlage, der sich sehr langsam senkte.

Nachdem dies geschehen war, sammelte ich den letzteren auf dem Filtrum.

Dieser, den flockigen Niederschlägen, welche ich früher von der Säure erhalten hatte, schon in seinem Aussehen ganz unähnliche Niederschlag bestand, wie zu erwarten war, nicht aus der Säure als solcher, sondern aus einer Ammoniakverbindung derselben. Als ich eine Probe desselben frisch vom Filtrum nahm, löste sie sich mit Wasser übergossen auf, und als ich jetzt Essigsäure hinzufügte, so fiel die Säure wieder heraus, und zwar, wie sich später zeigte, mit ihren früheren Eigenschaften. Ich habe in Rücksicht auf die letzteren meiner Publication vom 7. Jänner nichts hinzuzufügen, da ich wegen des beschränkten Materiales nur die alten Versuche wiederholte und keine neuen angestellt habe.

Obgleich uns nun hier weder Krystallform, noch Schmelzpunkt, noch Siedepunkt zur Seite steht, so scheint mir aus dem bisher Gesagten doch hervorzugehen, dass die Säure als solche existirt, und dass man sie so weit rein darstellen kann, dass sie für eingehendere chemische Untersuchungen geeignet ist.

Es ist doch in der That sehr unwahrscheinlich, dass ein Gemenge alles das durchmachen sollte, was die Substanz bereits durchgemacht hatte, und dass dann die Ammoniakverbindungen der Gemengtheile, oder ein Gemengtheil und die Ammoniakverbindung des anderen, sich mit einander so aus der weingeistigen Lösung ausscheiden sollten, dass bei der Zersetzung des Niederschlages durch eine Säure wiederum dasselbe Gemenge mit denselben Eigenschaften erhalten wird.

In Rücksicht auf die Beschaffenheit dieses Niederschlages und die Reindarstellung der Säure aus demselben will ich noch einige Worte hinzufügen.

Er stellt eine durchscheinende, in dünnen Schichten durchsichtige, halb kleisterartige, halb gelatinöse Masse dar. Anfangs enthält er noch sehr viel Weingeist, der indessen mehr und mehr, wenn auch keineswegs vollständig, abtropft.

Auf ein feuchtes blaues Lackmuspapier geworfen, macht er einen rothen Fleck, und seine wässerige Lösung, die selbstredend gleichfalls Lackmus röthet, entfärbt eine verdünnte Lösung von rosolsaurem Ammoniak. Als ich aber in das weingeistige Filtrat etwas Rosolsäure warf, so löste sie sich darin mit zwiebelrother Farbe, während sie sich in dem zu dem Versuche verwendeten Weingeist mit rein gelber Farbe löste. Während also zwei neutrale Flüssigkeiten gemischt wurden, war der Niederschlag sauer, die denselben umspülende Flüssigkeit alkalisch geworden.

Da der wässerigen Lösung, die ich in den Alkohol hineingegossen hatte, etwas Essigsäure zugesetzt war, um den Überschuss an Ammoniak im Lösungsmittel zu sättigen, so war es denkbar, dass sich durch Diffusion die Essigsäure mehr in den Niederschlag gezogen hatte, das mit ihr vorher verbundene Ammoniak in der Flüssigkeit geblieben war. Die Möglichkeit eines solchen Vorganges ist nach den Erfahrungen, die wir über Diffusion besitzen, nicht von der Hand zu weisen. Näher liegt

aber wohl die Annahme, dass unsere Säure selbst zwei Ammoniumverbindungen eingeht, von denen die eine, die normale, in Weingeist leichter löslich, die andere, die saure, in Weingeist schwerer löslich ist, und dass das Lösungsmittel eine theilweise Zersetzung des neutralen Salzes hervorrief. Bedenken erregt es nur, dass man dabei unserer doch nur schwachen Säure noch für das zweite Ammoniakmolekül eine solche Anziehung zutrauen soll, dass sie es der damit verbundenen Rosolsäure entzieht.

Zur weiteren Reinigung dieser Verbindung würde gewiss das rationellste Verfahren sein den Weingeist abzusaugen, sie wieder in wenig Wasser aufzulösen und ein zweites Mal durch Alkohol zur Ausscheidung zu bringen; ich musste aber, da dies nur unter grossem Verlust hätte geschehen können, um mein Material zu schonen, davon absehen. Auch Waschen konnte ich den Niederschlag nur unter grossem Verlust, und ich versprach mir ausserdem bei der gelatinösen Beschaffenheit desselben nicht viel davon. Ich hob desshalb das Filtrum aus dem Trichter, schob es in zwei grössere, trockene, alternirend in einander gesteckte Filtra und bog den Rand um. Das Ganze legte ich unter eine gut schliessende, aber nicht evacuirte Glocke. Die äusseren Filtra wurden so lange gewechselt bis der Weingeist nahezu aufgesaugt war, ich liess aber dabei den Niederschlag nicht austrocknen. Nun brachte ich ihn wieder in wässerige Lösung und wiederholte mit dieser, beziehungsweise mit der aus ihr abgeschiedenen Säure oder deren mittelst Ammoniak bewirkter und neutralisirter Lösung meine früheren Versuche.

Es war mir auffallend, dass beim Ausfällen der Säure die Ausbeute für das Auge viel reichlicher ausfiel, als ich nach dem Aussehen des in der weingeistigen Lösung erschienenen Niederschlages erwartet hatte. Es hing dies wahrscheinlich damit zusammen, dass jetzt der Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Niederschlages und dem der Flüssigkeit grösser war.

Über den von mir vermutheten zweiten Bestandtheil kann ich nichts Sicheres aussagen, und ich muss die Möglichkeit offen lassen, dass ich durch eine Veränderung, welche die Säure selbst beim Eindampfen ihrer weingeistig-ammoniakalischen Lösung und Trocknen im Wasserbade erlitten hatte, auf einen Irrweg geführt worden bin. Bemerken will ich noch, dass ich beim Aufarbeiten

des weingeistigen Filtrats, beziehungsweise seines Rückstandes ein Verfahren gesucht und gefunden habe, um die Säure aus einer wässerigen Flüssigkeit möglichst vollständig zu entfernen, ein Verfahren freilich, durch welches auch viel Anderes mit entfernt wird. Ich fällte erst mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirte. Als ich nun Phosphorwolframsäure hinzufügte, so entstand noch einmal eine Trübung, von der die Kupferprobe nachwies, dass sie unserer Säure angehörte. Letztere konnte ich in der Flüssigkeit nicht mehr nachweisen, nachdem ich auch von dieser Trübung abfiltrirt hatte.

Studien über Caffeïn und Theobromin.

II. Abhandlung.

Von **Richard Maly** und **Franz Hinteregger.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1881.)

In der ersten Abhandlung[1] haben wir gezeigt, dass Caffeïn sowohl, als Theobromin durch Chromsäuremischung oxydirt werden, dabei drei Atome Sauerstoff verbrauchen, und dass als Hauptproducte in reichlicher Menge aus dem ersten Dimethylparabansäure, aus dem letzteren Monomethylparabansäure entstehen.

Da die beiden Parabansäuren nach dem Kochen mit der Chromsäuremischung mittelst Äther extrahirt wurden, so bleibt uns noch zu beschreiben, was sich in der ausgeschüttelten Chromalaunmischung vorfindet. Wir werden daher zunächst die hier vorfindlichen Substanzen besprechen und dann auseinandersetzen, welche Oxydationsgleichung sich daraus für die Basen ergibt.

Da vorwiegend und in viel grösseren Quantitäten mit Caffeïn gearbeitet wurde, so gilt das folgende zunächst für diesen Körper.

Nach dem Ausschütteln mit Äther, welches mehrere Male, aber wegen der Schwierigkeit, die letzten Reste auszuschütteln, doch nicht bis zur völligen Erschöpfung an Cholestrophan vorgenommen werden konnte, wurde immer mit kohlensaurem Baryum digerirt und dadurch zunächst Chromoxyd und Schwefelsäure entfernt. Wird diese Operation in der Wärme vorgenommen, so entwickelt sich deutlicher Geruch nach Ammoniak und Methylamin, von denen das letztere meist in grösserer Menge

---

[1] Diese Sitzungsberichte.

aufgefunden wurde. So wurden nach der Überführung in die Platinsalmiake gefunden:

42·67% Platin,

was in der Mitte zwischen einfachem und Methylplatinsalmiak liegt. Auch der reine Methylplatinsalmiak ist mehrmals dargestellt und in sechsseitigen Blättchen erhalten worden, so dass über dessen Auftreten bei der Oxydation mit Chromsäure kein Zweifel sein konnte.

Erhaltene Procentzahlen sind z. B.

41·83%, 41·38% 41·49%, 41·16% Platin,

während Methylplatinsalmiak 41·6% Platin enthält.

Nachdem diese Ammoniake nachgewiesen waren, hat sich folgender Weg der Verarbeitung der Filtrate von kohlensaurem Baryumniederschlage als zweckmässig erwiesen.

Da wegen des vom Kaliumchromat herrührenden Gehaltes an Kaliumcarbonat die Flüssigkeit nach Ausfällung des Chromoxydes und der Schwefelsäure alkalisch reagirte, so wurde die Digestion mit Baryumcarbonat nur bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur vorgenommen, das Filtrat mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure genau neutralisirt und dann am Wasserbade unter sorgfältiger Correctur der Reaction eingedampft.

Der Rückstand wurde mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei nur das Kalium als Sulfat (oder Chlorid) hinterblieb. Der alkoholische Auszug eingeengt, gibt einen klaren, fast farblosen Syrup, der nicht krystallinisch wird, höchstens unbedeutende Krystallansätze zeigt.

Löst man den Syrup in Wasser, versetzt mit Baryumchlorid, und reibt mit einem Glasstabe, so trübt sich sofort die Flüssigkeit und scheidet ein weisses, schweres Krystallmehl eines Baryumsalzes, aber im Verhältniss zum oxydirten Caffeïn in nur geringer Menge ab. Die Säure dieses Baryumsalzes schien uns zuerst insoferne wichtig, als wir darin einen zweiten Spaltungskörper des Caffeïns zu erkennen glaubten. Obwohl oft gerade bei sehr sorgfältiger Arbeit nur wenig davon entsteht, so wurde doch bei der häufigen Darstellung eine für die endgültige Untersuchung genügende Menge erhalten.

Methyloxaminsaures Baryum.

Das ausgeschiedene Baryumsalz ist wie schon angedeutet dadurch charakterisirt, dass es leicht übersättigte Lösungen bildet; ein Tropfen davon gibt dann am Uhrgläschen mit einem Glasstabe gerieben Ausscheidung des Salzes. In kaltem Wasser löst sich das Salz schwierig, in heissem leicht auf. Lässt man die heisse Lösung langsam erkalten, so krystallisirt es in wasserklaren, farblosen, losen, harten Krytsallen, die besonders, so lange sie unter der Flüssigkeit sich befinden, schönen Demantglanz besitzen.

In Alkohol löst sich das Salz nicht; am Platinblech erhitzt, bläht es sich unter Bildung weisser, pharaoschlangenartiger Bildungen von Baryumcarbonat auf. Mit dem kleinsten Krystall gelingt diese Probe. Es ist stickstoffhältig und enthält Krystallwasser, das bei etwa 100° C. noch nicht weggeht, aber leicht bei 130° C. entweicht, wobei die durchsichtigen Krystalle milchweiss werden. Die exsicatortrockene Substanz bleibt bei 100° C. unverändert.

Analysen.

1. 0·6044 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·4256 Grm. Kohlensäure und 0·1871 Grm. Wasser.
2. 0·5515 Grm. exsicatortrockener Substanz verloren bei 130° C. 0·0520 Grm. Wasser, wobei die Krystalle porzellanartig wurden. Diese mit Natronkalk verbrannt, neutralisirten 9·2 C. C. Säure, wovon 1 C. C. = 3·88 Mgr. Stickstoff.
3. 0·3092 Grm. exsicatortrockener Substanz verloren bei 130—140° C. 0·0292 Grm. Wasser. Der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, gab 0·1896 Grm. Baryumsulfat = 0·11148 Grm. Baryum.
4. 0·3581 Grm. exsicatortrockener Substanz verloren bei 130° 0·0344 Grm. Wasser. Der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, gab 0·2170 Grm. Baryumsulfat = 0·1276 Grm. Baryum.
5. 0·5097 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·3647 Grm. Kohlensäure und 0·1599 Grm Wasser.
6. 0·5265 Grm. exsicatortrockener Substanz verloren bei 100° C. nichts, bei 140—145° C. 0 0512 Grm. Wasser.
7. 0·4350 bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 27·5 C. C. Stickstoff von 13·5° C. und 731 m. m.
8. 0·5116 Grm. drei Tage über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 140° C. in einer Stunde 0·0493 Grm. bei weiterem

Trocknen nichts mehr an Wasser. Der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht, gab 0·3152 Grm. Baryumsulfat.

In 100 Theilen gefunden:

	1	2	3	4	5	6	7	8
C ...	19·21	—	—	—	19·52	—	—	—
H ...	3·44	—	—	—	3·47	—	—	—
N ...	—	6·47	—	—	—	—	6·97	—
Ba ..	—	—	36·05	35·63	—	—	—	36·22
H_2O .	—	9·40	9·44	9·60	—	9·72	—	9·63

Es stimmen mithin die Analysen auf ein Baryumsalz von der Formel $C_3H_4baNO_3 + H_2O$, welches verlangt:

C_3	36	19·10%
H_6	6	3·18
N	14	7·42
ba	68·5	36·34
O_4	64	33·95
		100·00
Wasser		9·55%

Ein Baryumsalz von der vorstehenden Formel könnte sein, das der Amidobrenztraubensäure, der Malonaminsäure oder der Methyloxaminsäure. Von diesen sind die beiden ersten noch unbekannt.

Ein einfacher Versuch liess das Salz als jenes der Methyloxaminsäure von Wurtz erkennen; eine Portion wurde 10 Minuten mit Natronlauge im Kochen erhalten, wobei reichlich der Geruch nach Methylamin auftrat. Darauf wurde das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, vom Baryumsulfat abfiltrirt; das Filtrat mit Ammoniak im Überschusse, dann mit Essigsäure versetzt, gibt nun mit Chlorcalcium eine reichliche Fällung von Calciumoxalat.

$$\begin{array}{l} CO\cdot NHCH_3 \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} + \begin{array}{l} HONa \\ HONa \end{array} = \begin{array}{l} CO\cdot ONa \\ | \\ CO\cdot ONa \end{array} + NH_2CH_3 + H_2O$$

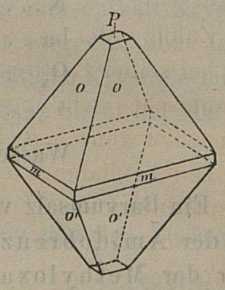
Methyloxaminsäure — Natriumoxalat

Da Wurtz[1] in seiner berühmten Abhandlung: „Über eine Reihe mit dem Ammoniak homologer Basen“ nur das Kalksalz der Methyloxaminsäure darstellte, auch sonst kein charakteristisches Salz beschrieben worden ist, so kann das Vorhergehende zum Theil zur Charakteristik der Methyloxaminsäure dienen. Wir haben auch Herrn Professor Rumpf eine Partie schöner Krystalle des methyloxaminsauren Baryums übergeben, und hatte derselbe die Güte, eine genaue krystallographische Untersuchung derselben vorzunehmen und uns Folgendes darüber mitzutheilen:

„Die Krystalle des methyloxaminsauren Baryums gehören dem monoklinen Systeme an.

Es sind kleine, wasserhelle, glasglänzende, oktaëderähnliche Krystalle, vorwiegend aus den beiden fast im Gleichgewichte entwickelten Hemipyramiden o und o' gebildet. Untergeordnet treten ferners bei manchen Krystallen die Endfläche P und das Prisma m auf, wie es beistehende Fig. 1 zeigt.

Fig. 1.



Das Parameterverhältniss und der Axenwinkel wurden berechnet aus den in nachfolgender Tabelle mit * versehenen Winkeln.

$$a : b : c = 1 \cdot 0178 : 1 : 1 \cdot 3060$$

$$\beta = 87° 13'$$

Von den Flächen der Formen:

P, (001) oP; o, (111) $-P$; o' $(11\bar{1}) + P$; m, (110) ∞P

wurden die Normalenwinkel durch Messung und Rechnung erhalten:

	Gemessen	Gerechnet
$o : o = 111 : 1\bar{1}1$	*76° 10′	—
$o' : o' = 11\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1}$	*78 48	—
$o : o' = 111 : \bar{1}11$	*75 57	—
$P : o = 001 : 111$	59 54	59° 51′
$P : o' = 001 : \bar{1}11$	62 48	62 51

[1] Journal f. prakt. Chemie, 52, 213, 1851.

	Gemessen		Gerechnet	
$o : o' = 111 : 11\bar{1} =$	57°	17′	57°	18′
$o : m = 111 : 110 =$	28	12	28	12
$o' : m = 11\bar{1} ; 110 =$	29	10	29	6
$P : m = 001 : 110 =$	—		88	3

Nach der wenig matten Basisfläche *P* herrscht vollkommene Spaltbarkeit. Die Prismenflächen *m* sind parallel ihren Combinationskanten mit den Pyramidenflächen gestreift. Die Pyramidenflächen sind glatt. Spaltungsplättchen geben im Polarisationsapparate ein Interferenzbild, nach welchem die optischen Axen in der Symmetrieebene liegen. Der scheinbare Winkel der optischen Axen beträgt circa 40°. Die Bisectrix fällt in den stumpfen Winkel β und bildet mit der Normalen zur Endfläche beiläufig den Winkel von 5°. Der optische Charakter der Doppelbrechung ist +.

Zufolge der typisch ausgeprägten Verhältnisse bietet das Salz bei seiner Luftbeständigkeit ein gleich interessantes krystallographisches wie optisches Demonstrationsobject und es wäre nur noch zu wünschen, dass grössere Krystalle gewonnen werden."

Die Auffindung der Methyloxaminsäure unter den Oxydationsproducten des Caffeïns schien uns zuerst das Schema des Zersetzungsvorganges abzuschliessen, denn wenn man vom Caffeïn das Cholestrophan abzieht, so bleiben vom Kohlenstoff noch 3 Atome, vom Stickstoff 2 Atome; davon war 1 Atom Stickstoff im Ammoniak, 3 Atome Kohlenstoff und 1 Atom Stickstoff in der Methyloxaminsäure enthalten. Das Auftreten des Methylamins und das der Kohlensäure während des Kochens mit der Chromsäuremischung war leicht dahin zu deuten, dass die Methyloxaminsäure wenig beständig, selbst leicht weiter oxydirt wird und als solche Oxydationsproducte mussten Kohlensäure und Methylamin auftreten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO & NHCH_3 \\ | & \\ COOH & \end{matrix} + O = 2CO_2 + NH_2CH_3$$

In der That wurde eine kleine Portion Barytsalzes mit Chromsäuremischung in dieser Art angegriffen; im vorgeschlagenen Barytwasser entstand nach einiger Zeit eine Fällung

von Carbonat, während der Rückstand schon mit kalter Lauge Methylamin gab. Obwohl nun dieses Alles vortrefflich dazu stimmte, dass man es in der Methyloxaminsäure mit jenem Rest des Caffeïns zu thun habe, der noch davon fehlt, wenn man die Elemente des Cholestrophans abzieht, so zeigte sich doch bald, dass dies nicht richtig ist, dass die Methyloxaminsäure gar kein directes Oxydationsproduct des Caffeïns ist, sondern dass dieselbe vielmehr erst im Laufe der Verarbeitung der Chromlaugen aus jenem Rest des Cholestrophans entsteht, der auch mehrfacher Ausschüttelungen zum Trotze noch darin gelöst bleibt und bei ber Behandlung mit kohlensaurem Baryum unter alkalische Bedingungen gelangt.

Nun erklärt sich auch, wie es kommt, dass man immer relativ sehr kleine Mengen von methyloxaminsaurem Baryum erhält, das es manchmal gerade bei sehr sorgfältiger Arbeit völlig fehlt und dass man auch dann nicht mehr davon zu Gesichte bekommt, wenn man von vorneherein die Oxydation einschränkt und das Caffeïn nicht mit 3, sondern mit einer nur 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Chromsäuremischung kocht.

Bildung von Dimethyloxamid und von Methyloxaminsäure aus Cholestrophan.

Es ist in der ersten Abhandlung gezeigt, wie rasch und glatt das Cholestrophan in Dimethylharnstoff und Oxalsäure zerfällt, wenn man es mit Alkalien behandelt; verdünnte Kali- oder Natronlauge, Barytwasser und beim Kochen auch Ammoniak wirken in gleicher Weise.

Bei unserer Art der Verarbeitung kam aber nur kohlensaures Baryum in Anwendung, und obwohl es nicht wahrscheinlich schien, dass dieser Körper auf Cholestrophan sollte einwirken können, so haben wir doch den Versuch gemacht, reines Cholestrophan in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Baryum zu versetzen, und einige Stunden am Wasserbade zu digeriren.

Die Versuche zeigten, dass sich das Cholestrophan dabei in einen ganz anderen Körper verwandelt. Hat man nach der angegebenen Zeit vom kohlensauren Baryum filtrirt und das Filtrat eingeengt, so krystallisiren nicht mehr die glasigen Tafeln des

Cholestrophans aus, sondern es erscheinen Nadeln oder aus solchen gebildete schneeweisse, seidenglänzende, lockere Aggregate. Die Krystallisation ist homogen bis auf den letzten Rest der Mutterlauge.

Der abfiltrirte kohlensaure Baryt ist nach dem Auswaschen rein, er enthält kein Baryumoxalat, seine Einwirkung konnte daher mit der des Barytwassers oder der der Alkalien keine Ähnlichkeit haben.

Die erwähnte krystallisirte Substanz selbst, von der nicht viel weniger erhalten wird, als Cholestrophan dazu verwendet wurde, unterscheidet sich von letzterem durch Folgendes: Cholestrophan schmilzt bei 145°, der neue Körper schmilzt bei 200° noch nicht, aber in einer trockenen Röhre erhitzt, verflüchtigt er sich vollständig unter Bildung eines weissen wolligen Sublimates.

Ein Blättchen Cholestrophan in Wasser gelöst, mit Ammoniak und einem Tropfen Chlorcalciumlösung durch einige Secunden erhitzt, gibt Calciumoxalat; der neue Körper so behandelt, gibt keinen Niederschlag.

Analyse.

0·3396 Grm. exsicatortrockener Substanz gaben 73·0 C. C Stickstoff, (Temperatur = + 16° C.; Barometerstand = 729·4 M. M.); daraus rechnen sich 65·0 C. C. Stickstoff von 0° bei Normalbarometerstand oder

Gefunden	Berechnet
23·93% Stickstoff	24·14% Stickstoff

Daraus, sowie aus dem Umstande, dass kein Oxalyl durch das Baryumcarbonat abgespalten worden ist, geht hervor, dass der Körper Dimethyloxamid $C_4H_8N_2O_2$ ist.

Seine Bildung aus dem Cholestrophan erfolgt nach folgender Gleichung:

$$H_2\left[O+CO\right]\begin{matrix}NCH_3CO\\|\\NCH_3CO\end{matrix}=CO_2+\begin{matrix}NHCH_3CO\\|\\NHCH_3CO\end{matrix}$$

welche dem gewöhnlichen Zerfall des einfachen Harnstoffes in Ammoniak und Kohlensäure correspondirt, nur dass hier die Ammoniakreste durch das Oxalyl zusammengehalten werden.

Während also die alkalischen Hydroxyde das Oxalyl aus dem Cholestrophan herausholen und den Harnstoffrest intact lassen,

greift das kohlensaure Baryum glatt nur das Carbonyl des Harnstoffes heraus.

Lässt man nunmehr auf das Dimethyloxamid stärkere basische Körper einwirken, so wird daraus Methylamin entwickelt, aber je nach der Stärke der Reagentien und der Dauer der Einwirkung ist die Zersetzung verschieden, indem sich entweder nur die eine oder beide der Methylamingruppen ablösen:

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CO \end{array} \begin{array}{l} NH.CH_3 \quad H \\ \qquad\qquad + \\ NH.CH_3 \quad H \end{array} \begin{array}{l} OK \\ \\ OK \end{array} = \begin{array}{l} COOK \\ | \\ COOK \end{array} + 2NH_2CH_3 \ldots \text{I.}$$

Dimethyloxamid — Oxalsaures Kalium — Methylamin

$$\begin{array}{l} CONHCH_3 \\ | \\ CO \end{array} \begin{array}{l} \qquad\qquad + \\ NHCH_3 \quad H \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ OK \end{array} = \begin{array}{l} CONHCH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + NH_2CH_3 \ldots \text{II.}$$

Dimethyloxamid — Methyloxaminsaures Kalium — Methylamin.

Die Gliederung I läuft ab, wenn man mit 10percentiger Natronlauge nur eine Minute kocht; sofort ist reichlich oxalsaures Natron in Lösung.

Die Gleichung II realisirt sich, wenn man das Dimethyloxamid mit Barytwasser kurze Zeit kocht; es scheidet sich nur eine kleine Menge von Baryumoxalat ab, und das durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite Filtrat gibt eingeengt, die bekannten klaren, glänzenden, am Platinblech wurstförmig in die Höhe wachsenden Krystalle des methyloxaminsauren Baryums.

Der Process nach der Gleichung II, läuft ferner auch ab, wenn man Dimethyloxamid mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat ein Paar Stunden bei gelinder Wärme digerirt; darauffolgendes Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Chlorbaryum gibt wieder die obigen Krystalle.

Hiemit sind wir, allerdings auf einem Umwege, aber auf einem nicht uninteressanten, zur Klarstellung der Abkunft jener Methyloxaminsäure gekommen, die sich aus den Chromlaugen abscheiden liess, denn es braucht wohl kaum noch hervorgehoben zu werden, dass durch die Einwirkung des überschüssigen kohlensauren Baryums, durch welches das Chromsulfat ausgefällt werden

musste, zunächst jene oben erörtete Umwandlung des noch vorhandenen Cholestrophanrestes in Dimethyloxamid zu Stande kam, während dann gleichzeitig, indem das Kalium des Chromalauns sich in Kaliumcarbonat umwandelte, die obige mit II bezeichnete Gleichung während der Dauer des Digerirens ablaufen und die Bildung der Methyloxaminsäure veranlassen musste, soferne nicht ein Theil des Cholestrophans direct vom Kaliumcarbonat getroffen in Oxalat und Dimethylharnstoff gespalten wurde.

Wir kehren nun zur weiteren Verarbeitung jener Flüssigkeit (pag. 2) zurück, aus der durch Zusatz von Chlorbaryum das methyloxaminsaure Baryum abgeschieden worden ist. Es sind nur mehr wenige Substanzen darin enthalten.

Durch Einengen und Ausziehen mit Alkohol wird zunächst das überschüssig zugesetzte Chlorbaryum entfernt; der alkoholische Auszug eingedampft, gibt wieder einen Syrup, aus dem von selbst nichts Deutliches herauskrystallisirt, versetzt man aber mit etwas stärkerer Salpetersäure, so erstarrt der Syrup zu einem krystallinischen Brei, aus welchem man durch Aufstreichen auf Papierlagen das Flüssige entfernt.

Der abgepresste Krystallbrei lässt sich aus warmem Alkohol, worin er leicht löslich, gut umkrystallisiren und bildet dann ein lockeres Hanfwerk weisser Nadeln, deren Natur unschwer zu erkennen ist. Durch Zerlegen des Nitrates mit Baryt und Ausziehen mit Alkohol wurden die langen Spiesse eines Harnstoffes erhalten, und der Titrirversuch mit verdünntem Natron ergab, dass salpetersaurer Dimethylharnstoff vorlag. Die Bilduug dieses Körpers ist nach dem früher Vorgebrachten klar, er stammt ebenfalls von dem nicht ausgeschüttelten, durch das kohlensaure Kalium direct angegriffenen Cholestrophan her.

Das endlich, was die Papierlagen aus dem Krystallbrei des salpetersauren Dimethylharnstoffes noch aufgesaugt hatten, war das Chlorid und Nitrat von Methylamin.

Damit sind wir am Ende der Auffindung von Oxydationsproducten des Caffeïns angekommen; es sind folgende:

Cholestrophan,
Ammoniak,

Methylamin,
Kohlensäure

während, was an Dimethylharnstoff und an methylirter Oxaminsäure sich vorfindet, nachweislich secundäre Producte aus dem Cholestrophan sind.

Um irgend welchem Einwande zu begegnen, es könnte ein Oxydationsproduct übersehen worden sein, war es noch nöthig, die Quantität der auftretenden Kohlensäure zu bestimmen; ihre Menge musste, wenn keine anderen als die obigen vier Körper auftreten, 2 Moleküle aus 1 Molekül Caffeïn sein.

Bestimmung der Kohlensäure.

Hierzu diente ein Apparat, der aus folgenden Theilen bestand: Eine kleine, tubulirte Retorte mit einem Rückflusskühler verbunden; in dem Tubulus der Retorte war ein Glasröhrchen befestigt, das mit einem Glashahn oder Quetschhahn verschlossen war. Auf den Rückflusskühler folgte eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, darauf ein Chlorcalciumrohr, ein gewogener Geissler'scher Kaliapparat, ein Kalirohr und endlich ein Schutzrohr.

In die Retorte kam eine gewogene Menge krystallwasserfreien Caffeïns und dazu die Chromsäuremischung, entweder 3 oder 4 Atomen Sauerstoff entsprechend, dann wurde 3 Stunden gekocht, darauf das Schutzrohr mit einem Aspirator verbunden, die Flamme entfernt, der Hahn am Glasröhrchen geöffnet und $^3/_4$ Stunden Luft durchgesaugt. Nachdem die Apparate gewogen waren, wurde von Neuem 3 Stunden gekocht, wieder Luft durchgesaugt, gewogen und dies auch ein drittes Mal wiederholt.

Die Anwendung eines vierten Atomes Sauerstoff haben wir unbedenklich gefunden, nachdem durch eigens dahin gerichtete Versuche constatirt war, dass reines Cholestrophan von Chromsäure nicht mehr erkennbar angegriffen wird.

Versuch 1.

1·1800 Grm. trockenes Caffeïn mit Chromsäuremischung 3 Atomen Sauersoff entsprechend gaben:

Nach den ersten 3 Stunden.... 0·452 Grm. Kohlensäure
„ „ zweiten 3 „ .... 0·073 „ „
„ „ dritten 3 „ .... 0·023 „ „
daher im Ganzen.... 0·548 Grm. Kohlensäure

oder 100 Theile Caffeïn lieferten 46·6 Theile Kohlensäure.

Versuch 2.

1·1105 Grm. trockenen Caffeïns gaben beim Kochen mit einer 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Chromsäuremischung:

Nach den ersten 3 Stunden... 0·2894 Grm. Kohlensäure
„ „ zweiten 3 „ ... 0·1368 „ „
„ weiteren 2 „ ... 0·0386 „ „
daher in 8 Stunden... 0·4648 Grm. Kohlensäure

oder 100 Theile Caffeïn geben 41·8 Theile Kohlensäure.

Versuch 3.

1·0850 Grm. trockenen Caffeïns gaben beim Kochen mit einer Chromsäuremischung 3 Atomen Sauerstoff entsprechend:

Nach den ersten 3 Stunden.... 0·329 Grm. Kohlensäure
„ „ zweiten 3 „ .... 0·052 „ „
„ „ dritten 3 „ .... 0·026 „ „
daher in 9 Stunden.... 0·407 Grm. Kohlensäure.

Als neuerdings Chromsäuremischung (1 Atom Sauerstoff) hinzugefügt und wieder 3 Stunden gekocht wurde, resultirten noch 0·072 Grm. Kohlensäure, und beträgt mithin die Gesammtsumme 0·479 Grm. Kohlensäure oder
100 Theile Caffeïn lieferten 44·1 Theile Kohlensäure.

Daher gefunden:

Versuch 1..... 46·6 % Kohlensäure
„ 2..... 41·8 % „
„ 3..... 44·1 % „
Mittel..... 44·16% Kohlensäure.

Die Theorie verlangt für:

1 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. Caffeïn	....	22·67%
2 „ „ „ „ „ „	....	45·35%
3 „ „ „ „ „ „	....	68·01%

und es kann nun kein Zweifel sein, dass bei der Oxydation des Caffeïns 2 Atome Kohlenstoff als Kohlensäure austreten.

Die Oxydation des Caffeïns durch Chromsäuremischung findet daher nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Caffein}}{C_8H_{10}N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Cholestrophan}}{C_5H_6N_2O_3} + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

und die des Theobromins nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Theobromin}}{C_7H_8N_4O_2} + 3O + 2H_2O = \underset{\text{Methylparahansäure}}{C_4H_4N_2O_3} + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

Die Benützung dieser Gleichungen zur Aufstellung einer Constitutionsformel für beide Substanzen behalten wir uns, bis weitere Reactionen studirt sein werden, vor.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

Von **Zd. H. Skraup.**

1. Mittheilung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Lieben.)

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

Zahlreiche Arbeiten haben innige Beziehungen zwischen den Alkaloiden und den Basen der Chinolin- und Pyridinreihe festgestellt. Wie nun das Interesse der Chemiker an der ersteren Körperclasse zunahm, wurde auch der letzteren mehr Beachtung gestellt, die so viele bisher nur zum geringen Theile erforschte Eigenthümlichkeiten aufweist, musste aber auch der Umstand, dass die genannten Basen, sowie ihre Derivate nur sehr schwierig zu beschaffende Körper sind, um so fühlbarer werden.

Zwar hat es nicht an erfolgreichen Versuchen gefehlt, Methoden zur synthetischen Darstellung hieher gehöriger Körper zu schaffen und haben dieselben zum Mindesten das Verdienst aufzuweisen, dass die Structur des Chinolins und mit ihr jene des Pyridins als feststehend betrachtet werden kann, wie vor allem aus der von Baeyer [1] durchgeführten Synthese des Chinolins aus dem Hydrocarbostyryl hervorgeht.

Als Darstellungsmethode konnten jedoch alle diese Reactionen schon aus ökonomischen Gründen nicht in Betracht kommen und es dürfte desshalb ein Verfahren, das es ermöglicht, Chinolin und eine ganze Reihe seiner bisher gänzlich unbekannten Abkömmlinge mit geringem Aufwand an Mühe und Kosten zu gewinnen, einigen Fortschritt bringen.

---

[1] Ber. Ber. für 1879, 1320.

Dieses Verfahren lehnt sich an die bekannte Untersuchung von C. Graebe [1] über das Alizarinblau an, nach welcher letzterer Körper aus Nitroalizarin und Glycerin unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Nitroalizarin}}{C_{14}H_7(NO_2)O_4} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Alizarinblau}}{C_{17}H_9NO_4} + 3H_2O + O_2$$

entstehen soll.

War Graebe's Annahme richtig, sind Alizarinblau, sowie das aus diesem entstehende Anthrachinolin wirklich als dem Chinolin verwandte Körper aufzufassen, dann sollte unter analogen Verhältnissen Nitrobenzol Chinolin liefern und ebenso substituirte Nitrobenzole die entsprechenden Chinolinderivate.

Es war aber hiebei im Vorhinein gleich Folgendes zu beachten:

Nachdem bei dem Brunck'schen Verfahren zur Fabrikation von Alizarinblau Sauerstoff frei wird, der offenbar störend wirkt, wie ja auch Graebe hervorhebt, dass die reichlich entstehenden braunen Nebenproducte diesem Umstande zuzuschreiben sind, konnte in obigen Fällen der Zusatz eines Reductionsmittels von wesentlichem Vortheile sein, und als solches war stets das entsprechende Amidoderivat, speciell bei der Chinolinsynthese das Anilin in erster Reihe zu berücksichtigen, da die Möglichkeit vorlag, dass dieses selbst unter Wasserstoffaustritt mit dem Glycerin Chinolin bilde, so dass die zwei Reactionsgleichungen:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + 3H_2O + O_2$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinolin}}{C_9H_7N} + 3H_{10} + H_2$$

in der dritten

$$2C_6H_7N + C_6H_5NO_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O$$

sich gewissermassen gegenseitig ergänzten.

---

[1] Liebig's Ann. 201, 333.

In der That zeigten zahlreiche Versuche, dass unter den angedeuteten Verhältnissen die Reactionen im erwünschten Sinne verlaufen und damit Graebe's Anschauung über die Natur des Alizarinblau's als feststehend betrachtet werden kann.

In Nachstehendem werden solche Körper der Chinolinreihe beschrieben, wie sie aus Nitro-, respective amidosubstituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen darstellbar sind, andere werden in späteren Mittheilungen Aufnahme finden, die in so kurzer Zeit erfolgen sollen, dass ich das Ersuchen, mir bis dahin dieses Thema noch uneingeschränkt zu überlassen, wohl wiederholen kann.

Chinolin.

Wenn analog der Darstellung von Alizarinblau, Nitrobenzol (10 Thl.) mit Glycerin (20 Th.) und englischer Schwefelsäure (15 Thl.) im Ölbade vor dem Rückflusskühler erhitzt werden, tritt bei 130° unter reichlicher Harzbildung eine überaus energische Reaction ein, bei der gleichzeitig Acroleïnbildung wahrnehmbar ist. Der Kolbeninhalt ist nur zum geringen Theile in Wasser löslich und enthält bloss Spuren von gebildetem Chinolin.

Wird statt Nitrobenzol Anilin gewählt, obiges Verhältniss aber sonst beibehalten, ist bei 140° keine Einwirkung zu beobachten, die aber eintritt, wenn noch etwa 10 Thl. Schwefelsäure zugesetzt und die Temperatur auf 160° gesteigert wird, wobei reichlich Schwefligsäure-Gas entweicht. Nach entsprechender Behandlung der in Wasser fast vollständig löslichen Reactionsmasse resultirten neben unverändertem Anilin etwa 2 Grm. eines zwischen 227—230° übergehenden Öles, das alle Eigenschaften des Chinolins besass.

Die besten Ausbeuten erzielt man mit einem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol und glaube ich folgende Vorschrift als zuverlässig empfehlen zu können.

24 Grm. Nitrobenzol, 38 Grm. Anilin und 120 Grm. Glycerin werden in einem gegen 2 L. fassenden Kolben mit 100 Grm. englischer Schwefelsäure vermischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und sodann auf einem Sandbade vor einem langen Rückflusskühler mit einer einfachen Bunsen'schen Lampe erhitzt. Zu Beginn muss die

Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaction, die sich nach etwa 5—10 Minuten einstellt, zu regeln. Wie eine eben kaum bemerkbare Dampfentwicklung beginnt, wird vom Feuer genommen und nach wenigen Augenblicken tritt stürmisches Sieden ein. Wasser und Nitrobenzol sammeln sich im Kühler in um so grösseren Mengen an, je später in der beschriebenen Art für Kühlung gesorgt wurde, und dauert diese heftige Reaction einige Minuten, um nach kurzem Stillstande sich wieder einzustellen, abermals zu pausiren u. s. f. Endlich wird auf das Sandbad gesetzt, auf welchem das intermittirende Sieden von Neuem anfängt, und nachdem der Kolbeninhalt ruhiger geworden ist, kann die Flamme untergesetzt und die Operation sich selbst überlassen werden. Einige Zeit hindurch ist auch dann noch das Sieden nicht andauernd, wird es aber allmälig.

Nach zwei- bis dreistündiger Dauer ist nur wenig unverändertes Nitrobenzol bemerkbar und weiteres Erhitzen nicht mehr nothwendig. Die braune Flüssigkeit versetzt man hierauf mit dem mehrfachen Volum Wasser und leitet einen Dampfstrom durch, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Die Abscheidung des Chinolins aus der nunmehr gleichzeitig sauer und brenzlich riechenden Lösung kann nun in verschiedener Art erfolgen.

Entweder derart, dass mit Ätznatron übersättigt und die so in Freiheit gesetzte Base mit Dampf übergetrieben wird, wobei es zweckmässig ist, dass man das mit übergehende Wasser, welches, nebenbei bemerkt, vermuthlich durch Oxydation der gelösten und suspendirten Base alle Nuancen von Blassroth bis Blassblau zeigt, endlich missfarbig wird, abzieht und zum Verdünnen des nächsten Blaseninhaltes verwendet, schliesslich für sich destillirt. In der Blase bleibt ein noch immer nach Chinolin riechendes, weiches Harz zurück, das beim Erkalten erstarrt, fast in allen Lösungsmitteln nicht, leicht in Chloroform löslich ist und beim Erhitzen neben erstickend riechenden Dämpfen etwas Chinolin abgibt, oder man verfährt in der Weise, dass das ausgeschiedene Chinolin mit Äther ausgeschüttelt wird, in welchem Falle es räthlich ist, das Absättigen mit Ätznatron fractionell vorzunehmen, um die Hauptmasse der harzigen Nebenproducte vorweg abzuschneiden, die nur sehr geringe Mengen Chinolin mit nieder-

reissen, wenn die Fällung in der Hitze geschieht. Ein wesentlicher Unterschied in der Ausbeute besteht zwischen beiden Verfahren nicht, wohl aber enthält die mit Äther direct ausgeschüttelte Base weit mehr harzige und färbende Antheile.

Die Ausbeute an Rohchinolin beträgt 70—75 Procent vom Gewicht des Anilin-Nitrobenzolgemisches, d. i. rund 60 Procent der theoretisch möglichen.

Statt nach dem üblichen Verfahren, die Rohbase mit Chromsäure zu behandeln, zog ich es vor, das sorgfältig mit Ätzkali getrocknete Öl durch blosse fractionirte Destillation zu reinigen, um eventuell anderweitig entstandene Producte sicher auffinden zu können.

Es gelang aber, ausser geringen Mengen von Wasser und Äther, von denen insbesondere das erste bis in die höchsten Fractionen mit überging, nur noch etwas Anilin (höchstens 4 Procent der Rohbase) abzuscheiden, obzwar nach der ersten Destillation die Fraction 200—205 einen Platinchlorid energisch reducirenden Körper enthielt, der bei weiter fortgesetzter Destillation vollständig verschwand.

Das Anilin wurde durch seinen Siedepunkt (182—183° uncorr.) Geruch, durch die Chlorkalkreaction und durch sein Sulfat als solches constatirt. Die Analyse des wasserfrei krystallisirenden Platinsalzes lieferte überdies:

0·3780 Grm. gaben 0·1238 Grm. Pt.

Berechnet	Gefunden
33·05	32·66

Das Rohchinolin geht schon bei der ersten Destillation fast ausschliesslich zwischen 225—230° über, und nach zweimaliger Wiederholung derselben bei 227—228°. Das niedersiedende wird in seinem Siedepunkte durch Anilin und durch Wasser, das zum Theil den Korken entstammt, gedrückt; die höher als 228 übergehenden Antheile sind gleichfalls wesentlich Chinolin mit Zersetzungsproducten desselben sowie der Korkstöpsel.

Auch durch häufige Destillation ist ein hartnäckig anhaftendes, nichtbasisches Harz nicht entfernbar, dessen Anwesenheit die grosse Lichtempfindlichkeit der Base verursacht, und beim

Lösen in verdünnten Säuren an der bleibenden Trübung oder doch dem eigenthümlichen terpentinartigen Geruch wahrgenommen wird. Vollständig entfernt man dasselbe durch Kochen der in Schwefelsäure gelösten Base mit Kaliumbichromat oder auch durch Überführung des Chinolins in das saure Sulfat. Dieselbe geschieht sehr einfach durch Lösen desselben in der etwa sechsfachen Menge Alkohols und durch Zufügen der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird filtrirt, mit Alkohol nachgewaschen und so auch aus ziemlich dunkelgefärbtem Materiale schneeweisses Salz erhalten, das mit Ätzkali zersetzt, die reine Base liefert.

Ganz reines Chinolin ist vollkommen farblos, hält sich, zumal im Dunkeln, lange ungefärbt, nach längerem Stehen bildet sich in demselben aber wieder etwas der schon erwähnten nicht basischen Verunreinigung.

Die Analyse ergab:

0·2517 Grm. lieferten 0·7712 Grm. CO_2 und 0·1207 Grm. H_2O.
0·3364 Grm. lieferten 34·5 Cbcm. N bei 23° C. und 748·2 Mm. Druck.[1]

Berechnet für C_9H_7N	Gefunden 1	2
C....83·72	83·56	—
H.... 5·42	5·32	—
N....10·86	—	11·36

Behufs Vergleiches des bisher beschriebenen Chinolins mit solchem aus anderen Quellen, habe ich mir die Base aus Cinchoninsäure dargestellt, indem ich diese in Partien zu 3 Grm. mit Ätzkalk erhitzte, und hiebei eine um etwas grössere Ausbeute

[1] Bei der Stickstoffbestimmung wende ich seit einiger Zeit den sehr bequemen Apparat von Ludwig an, und will hiebei nur hervorheben, dass in demselben eine Kalilauge vom sp. G. 1·37, wie sie im hiesigen Laboratorium zur Absorption sonst üblich ist, nicht verwendet werden kann, da regelmässig totale Verstopfung des einen Ansatzrohres eintritt. Bei einer Lauge von etwa 1·25 sp. G. ist nichts Derartiges zu fürchten und bei den Dimensionen des Apparates weitaus genug Ätzkali in Lösung, um rasche Absorption zu bewirken.

erzielt als wie sie Königs beschreibt (Ber. Ber. f. 1879, 97), gleichzeitig auch geringe Mengen des von ebendemselben beschriebenen festen Körpers beobachtet. Nebenbei bemerkt, bleibt dieser bei einzelnen Operationen fast ganz aus und zeigt sich in der Regel erst bei schon ziemlich hoher Temperatur. Die Trennung desselben vom Chinolin ist seines hohen Siedepunktes wegen, durch blosse Destillation leicht ausführbar.

Das synthetische Chinolin und das aus Cinchoninsäure, die auch sonst in vollkommenster Übereinstimmung stehen, ergaben folgende Constanten:

	Chinolin	
	synthetisch	aus Cinchoninsäure
Corr. Siedepunkt bei 746·8 Mm. Druck,	237·1	236·6
Sp. G. bezogen auf Wasser von 0°		
bei 0° ...	1·1081	1·1088
„ 20° ...	1·0947	1·0949
„ 50° ...	1·0699	1·0716

Aus beiden Basen wurden die Platindoppelsalze dargestellt und gleichfalls identisch gefunden.

Die Chinolinplatindoppelverbindung stellt im vollkommen reinen Zustande durch Fällung in der Kälte erzeugt, einen lichtorangegelben, krystallinisch werdenden Niederschlag dar, der in kaltem Wasser sehr schwer, weit leichter in kochendem, sowie in heisser verdünnter Salzsäure löslich ist, und beim Erkalten in glänzenden, schön orangegelben Nädelchen anschiesst, die 2 Mol. Wasser enthalten, aus welchem Lösungsmittel sie krystallisirten und ob sie mit Wasser allein, oder aber schliesslich mit Alkohol und Äther gewaschen wurden.

Das Krystallwasser entweicht grösstentheils schon bei 100°, vollständig bei 105—110°. Das Salz verliert hiebei seinen Glanz.

1. 0·4093 Grm. lieferten 0·0206 Grm. H_2O und 0·1127 Grm. Pt.
2. 0·3892 „ „ 0·0200 „ „ „ 0·1075 „ „
3. 0·3858 „ „ 0·0203 „ „ „ 0·1066 „ „
4. 0·3468 „ „ 0·0177 „ „ „ 0·0969 „ „

Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6+2H_2O$	Gefunden			
	1	3	2	4
$2H_2O$... 5·09	5·03	5·12	5·26	5·10
Pt .....28·00	27·54	27·62	27·63	27·94

Zur Bestimmung 2 diente ein Salz aus Cinchoninsäure-Chinolin, in 1, 2, 3, wurde bloss mit Wasser, in 4 auch mit Alkohol und Äther gewaschen, wobei, wie man sieht, allein eine vollständig reine Verbindung resultirte.

Die Löslichkeit der beiden Platinsalze (1 und 2) in Wasser von 11° zeigte sich mit:

1. 60·7802 Grm. Lösung hinterliesen 0·0401 Grm. Trockensubstanz und 0·0142 Grm. Pt.
2. 64·8286 Grm. Lösung hinterliessen 0·0380 Grm. Trockensubstanz und 0·0129 Grm. Pt.

Aus den Pt-Mengen berechnet sich die Löslichkeit des wasserfreien Salzes mit 1 : 1249, resp. 1 : 1478.

Die Doppelverbindungen zersetzen sich schon beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung und wie es scheint theilweise bei längerem Stehen unter Wasser. Ersteres beweisen die übereinstimmende Abweichung zwischen Salz und Platin in obigen Bestimmungen, sowie der bei jenem deutlich wahrnehmbare Chinolingeruch, für das zweite spricht die theilweise Form- und Farbenveränderung der Krystalle.

Der Schmelzpunkt der reinsten Doppelverbindung aus synthetischem und aus Cinchoninchinolin wurde bei 225° beobachtet, einen nur wenige Grade niederen Verflüssigungspunkt zeigte das Doppelsalz des Chinolins aus Hydrocarbostyryl, die Herr Prof. Baeyer mir zum Vergleiche zu überlassen die besondere Freundlichkeit hatte. Auch in Form und Farbe zeigte dasselbe keine Unterschiede, leider reichte die Menge desselben zu einer eingehenderen Untersuchung nicht hin.

Die angeführten Daten genügen vollständig, um die Identität des nach meinem Verfahren darstellbaren Chinolins mit demjenigen, das im Cinchoninmolekül gebunden ist, darzuthun, es erscheint mir aber auch diese Identität sich auf das von Baeyer dargestellte zu erstrecken. Die Baeyer'sche Synthese zeigt, dass

die Schliessung des zweiten, des Pyridinringes, in der Orthostellung erfolgt, dies muss aber auch in der eben beschriebenen Reaction der Fall sein, da nur dann die glatte Oxydation der entstandenen Base zu Pyridinderivaten verständlich ist. Nachdem nach Hoogewerff und van Dorp's Untersuchungen Cinchoninchinolin wiederum identisch sein dürfte mit dem aus Steinkohlentheer, ist bisher nur Eines der zwei Chinoline, die entsprechend den α- und β-Derivaten des Naphtalins möglich wären, bekannt.

Oxydation des Chinolins.

Chinolin ist schon öfter der Einwirkung oxydirender Agentien unterworfen worden; ich unternahm diese Untersuchung hauptsächlich, um in eben berührtem Sinne unzweideutigen Aufschluss zu erhalten.

Chromsäure wirkt auch in ziemlich concentrirter Lösung und beim Kochen sehr schwierig ein, noch mehr concentrirte Salpetersäure, am leichtesten oxydirt noch Kaliumpermanganat bei erhöhter Temperatur.

Die Oxydation geschah, indem zu Chinolin, das etwa in der 40fachen Menge Wassers vertheilt war, unter Erwärmen am Wasserbad nach und nach eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat zufloss. Die Entfärbung, am Anfang träge, wurde bald rascher und verlangsamte erst ganz auffällig, als auf 10 Thle. Chinolin etwa 87 Thle. des übermangansauren Kalis in Action kamen. Die Gleichung

$$C_9H_7N + O_9 = C_7H_5NO_4 + 3CO_2 + H_2O$$

würde 75 Thle. erfordern.

Die vom Manganniederschlage durch Auskochen, Filtriren und Pressen getrennte Flüssigkeit ist schwach gelb gefärbt, wird aber nach vorhergehender Neutralisation mit Salpetersäure eingedampft, merklich dunkler. Ammoniak enthält sie nur in Spuren. [1]

[1] Beträchtliche Mengen desselben entstehen, wenn der Zufluss von Chamäleonlösung, besonders solcher, die heiss gesättigt ist, zu rasch vor sich geht, unter lebhaftem Kochen der Flüssigkeit. Die Ausbeute an Chinolinsäure ist dann auch ziemlich gering. Wird jedoch nur mit 3 Procent Permanganat gearbeitet, so ist der Verbrauch desselben wenig grösser als die Theorie erfordert und auch die Ausbeute sehr zufriedenstellend.

Silbernitrat fällt einen in der Kälte gallertartigen, in der Hitze krystallinisch werdenden Niederschlag, der immer und schon nach Kurzem nachdunkelt und nach dem Auswaschen in kochendem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff unter Vermeidung längeren, als gerade nothwendigen Durchleitens zersetzt wird. Es resultirt so eine gelbbraune Flüssigkeit, die nach dem Concentriren und Erkalten gelbliche Krusten einer Säure ansetzt, die vermittelst Thierkohle wiederholt aus Wasser umkrystallisirt weisse, körnige Krystalle darstellt, die selten einzeln angeordnet, in der Regel zu Krusten verwachsen sind.

Sie ist identisch mit der Chinolinsäure von Hoogewerff und van Dorp;[1] sie sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwicklung bei 190—195°, schmilzt mitunter auch bei dieser Temperatur, um gegen 200° dann wieder fest zu werden, und verflüssigt sich schliesslich, resp. das zweitemal bei 231°. Die Säure zeigt dieselbe Löslichkeit in Wasser und dasselbe Verhalten gegen Kupferacetat wie die von den zwei genannten Chemikern aus Cinchoninchinolin und aus Steinkohlentheer gewonnene Säure.

Sie krystallisirt wasserfrei und ergab bei der Analyse:

1. 0·2402 Grm. lieferten 0·4386 Grm. CO_2 und 0·0627 Grm. H_2O
2. 0·3052 „ „ 25·5 Cbcm N bei 27° C. und 740 Mm.

	Berechnet für $C_7H_5NO_3$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	50·29	49·79	—
H	2·99	2·90	—
N	8·38	—	8·93

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass Hoogewerff und van Dorp die Chinolinsäure früher erhielten als ich, habe ich, um der ausführlichen Charakterisirung seitens der zwei Chemiker nicht vorzugreifen, die Säure hauptsächlich nur so weit untersucht, als es die Verfolgung anderer Ziele erforderte.

Neutrales Kaliumsalz. Die mit Ätzkali abgesättigte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer aus feinen, weissen

[1] Liebig's Ann. 204, 84.

Nädelchen bestehenden Masse ein, die in Wasser äusserst leicht löslich ist und aus diesem der Hauptmenge nach schon durch Zusatz von wenig Alkohol in Form eines Öles fällt, das erst mit fortschreitender Concentration krystallinisch erstarrt. In absolutem Alkohol löst sich das Salz so gut wie nicht. Es krystallisirt mit 2 Mol. H_2O, von denen das eine schon bei 120°, das andere aber erst bei 210° entweicht, worauf bei 230° theilweise Zersetzung (Pyridingeruch) eintritt.

Zur Analyse wurde sorgfältig auf Thonplatten, dann zwischen Papier getrocknete Substanz benützt.

1. 0·3815 Grm. verlor bis 120° getrocknet 0·0235 Grm. H_2O und lieferte 0·2387 Grm. K_2SO_4.
2. 0·3869 Grm. verlor bis 210° getrocknet 0·0507 Grm. H_2O und lieferte 0·2338 Grm. K_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_3K_2NO_4 + 2H_2O$	Gefunden 1	Gefunden 2
K_2 ..... 28·01	28·08	27·47
$1H_2O$ ..... 6·44	6·16	—
$2H_2O$ ..... 12·89	—	13·10

Saures Kalisalz. Dieses wurde auf zwei Arten dargestellt. Das eine Mal durch Zusammenbringen der berechneten Mengen Säure und titrirter Kalilauge. Auf Zusatz von nicht ganz dem gleichen Volum Alkohol zur warmen concentrirten Salzlösung scheiden sich während dem Erkalten hübsche, glänzende Prismen ab, die in verdünntem Alkohol sehr schwer, fast unlöslich in absolutem sind. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und krystallisiren aus demselben in grossen rhombischen Tafeln, die meist übereinander geschoben sind. In beiden Formen enthält das Salz 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Trocknen auf 100—110° vollständig verliert, und beim Stehen an freier Luft dann nicht wieder anzieht. Höher erhitzt, bleibt es bis 200° nahezu unverändert, von wo ab Kohlensäure und ein geringes Sublimat von Nicotinsäure entweichen, bis bei 230° der Trockenverlust dem der Gleichung

$$C_7H_4KNO_4 = CO_2 + C_6H_4KNO_2$$

entsprechenden sehr nahe kommt, wornach auch die Trockensubstanz nahezu nur nicotinsaures Kalium ist. Bei Anwendung grösserer Mengen (1—2 Grm.) muss auf 230—240° erhitzt werden. Unter relativ sehr geringer Bräunung vollzieht sich obige Reaction, und erhält man auf diese Weise weit leichter reine Nicotinsäure, als durch Erhitzen der Chinolinsäure für sich.

Das Auftreten freier Nicotinsäure erklärt sich am einfachsten dadurch, dass analog dem Verhalten der sauren Oxalate, Succinate etc., ein Theil des Chinolinsalzes in Neutralsalz und freie Chinolins. zerfällt, die gleich wieder unter Kohlensäureabspaltung die Monocarbonsäure liefert. Dadurch würde auch erklärt werden, warum auch nach vollständiger Beendigung der Gasentwicklung die schwach alkalisch reagirende Schmelze stets einen kleinen Antheil an chinolinsaurem Salz enthält.

Die Analyse des sorgfältig von der Mutterlauge befreiten Salzes ergab:

1. 0·4017 Grm. bis 110° getrocknet, verloren 0·0609 Grm. H_2O
2. 0·3560 „ „ „ „ „ 0·0539 „ „

	Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + 2H_2O$	Gefunden 1	Gefunden 2
$2H_2O$.....	14·93	14·95	14·86

1. 0·3462 Trockensubstanz gab 0·1471 Grm. K_2SO_4
2. 0·3642 „ „ 0·1553 „ „

	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$	Gefunden 1	Gefunden 2
K.....	19·06	19·07	19·13

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, das aus Wasser krystallisirte Salz zu messen und mir hierüber mitzutheilen:

Krystallsystem: triklinisch; beobachtete Flächen: (001) (010) (100) (110).

Normalenwinkel: 010·001 = 73° 50′
100·010 = 69° 40′
100·001 = 56° 0′

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (010).

Ein zweites saures Kalisalz suchte ich derart zu gewinnen, dass das saure Barytsalz mit Ätzkali vorerst neutralisirt und dann rasch mit Schwefelsäure der Baryt ausgefällt wurde. Wurde weiter ebenso wie oben verfahren, entstand auf Alkoholzusatz eine Krystallisation mit nur 9·9 Proc. Krystallwasser, ein zweites Mal, als das saure Barytsalz nicht wie im ersten Falle erst aus dem normalen, sondern durch directes Zufügen von 1 Mol. $Ba(OH)_2$ zu 2 Mol. Säuren entstand, eine andere mit nur 2·3 Proc. Wasser erhalten.

Das in letzterem Falle erhaltene Salz zeigte aber bei erhöhter Temperatur keinerlei Unterschied von dem erst beschriebenen, krystallisirte in wenig Wasser gelöst bei freiwilliger Verdunstung wieder mit 2 Mol. H_2O in Tafeln, die nach Prof. v. Lang's Bestimmungen die vorerwähnten Formen besitzen, andererseits konnte durch Alkoholzusatz auch aus dem durch directe Sättigung erhaltenen Salz eine Krystallisation mit 5·3 Proc. Wasser erhalten werden, so dass es überhaupt fraglich ist, ob mehr — basische Säuren mit Carboxylgruppen von ungleicher Benachbarung verschiedene existenzfähige saure Salze zu bilden im Stande sind, und daher meine Hoffnung, aus einem eventuellen zweiten sauren Salze zu der der Chinolinsäure zweitcorrespondirenden Monocarbonsäure zu gelangen, schon aus diesem Grunde vergeblich sein musste.

In letzterer Beziehung sei noch erwähnt, dass der Versuch, durch trockene Destillation das aus dem sauren Kalisalze dargestellte Kaliumammonsalz das Nitril jener zu erlangen unter tiefgehender Zersetzung geringe Mengen eines öligen dem Pyridin ähnlich riechenden Destillates liefert, das mit Kalilauge gekocht, unter Ammoniakentwicklung und entsprechend weiterer Behandlung wieder nur Nicotinsäure (Schmelzpunkt 231°) lieferte.

Neutrales Barytsalz. Dieses fiel bei einem der früheren Versuche aus der Lösung des Baryumkaliumsalzes theilweise schon bei grosser Verdünnung (circa 1·500) in der Kälte heraus, der Rest beim Einengen der Mutterlauge. Es stellt weisse, körnige Krystalle dar.

0·4046 Grm. bis 220° getrocknet, gaben 0·0225 Grm. H_2O und 0·2941 Grm. $BaSO_4$

	Berechnet für $C_7H_3BaNO_4 + H_2O$	Gefunden
Ba.....	42·80	42·73
H_2O	5·62	5·85

Bei höherem Trocknen verliert es noch immer an Gewicht (bis 260° im Ganzen 0·0237) ohne merklich nach Pyridin zu riechen, so dass auch bei diesem Salz für den Wassergehalt die übrigen Bestimmungen massgebender sind, als die Trocknung, wie ich es schon bei den Salzen der Tricarbonsäure des Pyridins [1] beobachten konnte.

Das **neutrale Silbersalz** $C_7H_3Ag_2NO_4$ wird weiter unten beschrieben werden, es entsteht, vermischt mit wenig saurem Salz, schon bei Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure.

Wenn chinolinsaurer Kalk oder andere Salze mit überschüssigem Ätzkalk erhitzt werden, erhält man (etwa 30 Proc. von dem ursprünglich verwendeten Chinolin) ein öliges Destillat, das zur Hälfte aus Pyridin, zur andern aus einer hochsiedenden Substanz, wahrscheinlich Dipyridin, besteht.

Lepidine.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass Amido- und Nitrobenzol in so glatter Weise in Chinolin überführbar sind, lag nichts näher, als die Reaction mit noch weiter substituirten Benzolabkömmlingen und zunächst mit den Toluidinen und Nitrotoluolen zu versuchen. In der That entstehen aus den leichter zugänglichen —*o*- und —*p*-Derivaten Basen, die isomer mit dem Lepidin sind; das schwer darstellbare —*m*-Amido, resp. Nitrotoluol wird demnächst gleichfalls in Untersuchung gezogen werden.

Die zwei methylirten Chinoline sollen als Toluchinoline beschrieben werden, um in der Bezeichnung mit dem von Graebe erhaltenen Anthrachinolin und mit dem später noch zu erwähnenden Naphtochinolin in Übereinstimmung zu stehen. Dadurch

[1] Wien. Akad. Ber.

werden sie ferner präcis als im Benzolkern substituirtes Chinolin hingestellt und von den isomeren Verbindungen unterschieden, deren Methylgruppe im Pyridinkern sitzt. Für letztere den Collectivnamen Lepidin im engeren Sinne ausschliesslich zu gebrauchen empfiehlt sich um so mehr, als der bisher unter demselben Namen aus dem Chinonin gewonnene Körper zweifellos zu ihnen gehört. Consequent ist es dann auch, das Chinolin als Benzochinolin zu bezeichnen, und unter dem Namen Chinoline alle jene Körper zu begreifen, die durch Aneinanderlagerung eines Pyridinkernes mit einem um 2CH verminderten aromatischen Körper entstanden gedacht werden können. Die Darstellung der zwei Lepidine, resp. Toluchinoline ist ganz analog der des Benzochinolins.

Die Rohmaterialien wurden durch Destillation, resp. durch Überführung in das Oxalat und Krystallisation desselben aus Wasser gereinigt. [1] Das Orthonitrotoluol etwa 12 mal fractionirt ging nahezu innerhalb eines Grades über, enthielt aber wahrscheinlich noch Spuren der Paraverbindung und gelang es mir ebenso wenig wie Widnmann [2] durch Oxydationsmittel eine vollkommene Zerstörung der letzteren zu erzielen.

In beiden Fällen wurde 25 Grm. Nitrotoluol, 38 Grm. Toluidin mit 120 Grm. Glycerin und 100 Grm. engl. Schwefelsäure erhitzt, die Erscheinungen sind hier ganz so wie bei Darstellung des Chinolins, nur ist das Sieden etwas weniger stürmisch. Es beginnt auch hier zwischen 150—160° und sinkt die Temperatur allmälig auf 140°. Die Reactionsmasse hat Farbe und Geruch wie die der Chinolinbereitung und wird durch Verdünnen mit Wasser, Abblasen mit Wasserdampf zur Entfernung der unzersetzten Nitroverbindungen, alkalisch machen und Übertreiben der entstandenen Basen mit Wasserdampf auch weiter so behandelt, wie es früher angegeben wurde. Auch hier bleibt in der Blase ein Harz zurück, das dem Chinolinharz vollkommen gleicht.

[1] Die von E. und O. Fischer, Ber. Ber. f. 1880, 2205 gemachte Beobachtung, dass das nach dem Bindschaedler'schen Verfahren gereinigte Orthotoluidin noch immer Paratoluidin enthalte, das nur auf dem Wege des Acetderivates entfernt werden könne, war bei Anstellung dieser Versuche noch nicht bekannt, dürfte übrigens hier kaum irgendwie ins Gewicht fallen.

[2] Liebig's Ann. 193, 202.

Bei der Darstellung des Orthotoluchinolins wurde das nicht angegriffene Nitrotoluol aufgefangen und so ein Fünftel des zur Reaction gebrachten wiedergewonnen.

Die weitere Reinigung der Basen geschah durch Trocknen mit Ätzkali und wiederholte Rectification und zeigten sich hier ganz ähnliche Erscheinungen wie sie beim Chinolin ausführlich beschrieben wurden.

Die Ausbeute betrug bei der Orthoverbindung aus 50 Grm. Nitro- und 76 Grm. Amidotoluol 72 Grm. des Toluchinolins, dieselben Mengen der Paraderivate lieferten 74 des entsprechenden Methylchinolins, d. i. 45 Proc., resp. 47 Proc. der Ausbeute, die nach der Gleichung

$$2C_7H_9N + C_7H_7NO_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_{10}H_9N + 11H_2O$$

zu erwarten wäre. [1]

Orthotoluchinolin ist eine nur schwach gelbliche Flüssigkeit, schwerer wie Wasser, leicht mischbar mit Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser, stark lichtbrechend und ohne Einwirkung auf Lakmuspapier. Vollständig rein, färbt es sich auch bei Lichtzutritt nur sehr allmälig dunkler, bräunt sich aber unter Atmosphärendruck stets bei längerem Erhitzen. Sein Geschmack ist brennend, der Geruch dem des Chinolins zum Verwechseln ähnlich, und in heissem Wasserdampf vertheilt, riecht es ebenso stechend wie Chinolin.

Der Siedepunkt wurde bei 751·3 Mm. Druck mit 247·3 bis 248·3 corr. gefunden.

Das specifische Gewicht bezogen auf Wasser derselben Temperatur ist:

bei 0°: 1·0852; bei 20°: 1·0734; bei 50°: 1·0586-

In einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther, in der Chinolin vollständig zu weissen Krystallen erstarrte, zeigte es nicht die Spur von Krystallisation, ebenso nicht als die Temperatur durch rasche Verdunstung im Vacuum noch erniedrigt wurde.

---

[1] Wird für das —o-Chinolin die unangegriffene Menge von Nitrotoluol in Abrechnung gebracht, steigt die Ausbeute auf 54 Procent.

Die Analyse lieferte:

1. 0·2727 Grm. gaben 0·8362 Grm. CO_2 und 0·1534 Grm. H_2O
2. 0·2780 „ „ 23 Cbcm N, bei 17° und 758 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9N$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	83·92	83·63	—
H	6·29	6·25	—
N	9·79	—	9·59

Salze des Orthotoluchinolins.

Platindoppelverbindung. Die Lösung der freien Base in viel verdünnter kochender Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, lässt gut ausgebildete Prismen von dunkelorangegelber Farbe fallen, die besser ausgebildet und in Wasser, sowie verdünnter Salzsäure weit schwieriger löslich sind als das Chinolindoppelsalz.

Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die schon bei 100° grösstentheils entweichen.

0·3830 Grm. gab bis 110° getrocknet 0·0193 Grm. H_2O und lieferte 0·1015 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
Pt	26·93	26·50
$2H_2O$	4·90	5·02

Saures schwefelsaures —o— Toluchinolin. Wenn, wie es für das analog zusammengesetzte Chinolinsalz angegeben wurde, die mit doppeltem Volumen Alkohol vermischte Base mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, fällt jeder Tropfen weisse Krystalle; wird Säure so lange zugesetzt, bis die anfänglich gebildete Gelbfärbung verschwunden ist, gesteht das Ganze schon in der Hitze zu einem dichten Krystallbrei schneeweisser Prismen, die in Alkohol sehr schwer, leicht in Wasser löslich sind. Dieselben mit Alkohol gewaschen, auf Thonplatten dann zwischen Papier sorgfältig getrocknet, sind wasserfrei.

0·4579 Grm. gaben 0·4439 Grm. $BaSO_4$

	Berechnet für $C_{10}H_9N.H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4.....	40·66	40·76

Salzsaures —o— Toluchinolin. Die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure vermischt, scheidet nichts Festes ab, auch nicht wenn man Äther zufügt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure bildet die ganz dicke Lösung grosse, sehr gut ausgebildete, durchsichtige Prismen, die zum Theil strahlig angeordnet sind. Dies Salz ist krystallwasserhältig und kann nur über Schwefelsäure getrocknet werden, da es sich bei erhöhter Temperatur merklich verflüchtigt. Bei nicht ganz zweistündigem Erhitzen auf 105° verflüchtigte sich in einem Versuche weit über die Hälfte ohne erhebliche Zersetzung.

0·4616 Grm. verloren nach 70 Stunden 0·0738 Grm. H_2O und lieferten 0·2276 Grm. AgCl und 0·0008 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_9N.HCl + 2^1/_2H_2O$	Gefunden
Cl.....	15·81	15·64
$2^1/_2H_2O$ ...	20·05	20·40

Pikrinsäureverbindung. Eine heisse weingeistige Lösung des —o-Toluchinolins mit einer kalt gesättigten kochenden Lösung von Pikrinsäure in Alkohol versetzt, lässt nach und nach kleine, intensiv schwefelgelbe Blättchen fallen, die sich während dem Erkalten reichlich vermehren. Sie sind in Äther und Benzol noch schwieriger löslich als in Alkohol. Ihrer Schwerlöslichkeit halber lassen sie sich mit letzterem leicht und vollständig auswaschen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 200°.

0·2753 gaben 37·5 Cbcm. N bei 17·8° und 746·6 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9N.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	Gefunden
N.....	15·05	15·48

Methyljodverbindung. —o-Toluchinolin mit etwas überschüssigem Methyljodid im verschlossenen Rohr mehrere Stunden auf Wasserbadwärme erhitzt, ist nach dem Erkalten in gelbe

Krystalle verwandelt, die durch Äther, der sie sehr schwer löst, leicht von einer anhängenden röthlich gefärbten Verunreinigung befreit werden können. Dieselben sind leicht in Alkohol, verdünntem Weingeist, sowie in Wasser löslich. Ätzkali zersetzt dieselben schon in der Kälte unter Abscheidung eines nahezu farblosen Öles. Wahrscheinlich geht hier ein ähnlicher Process vor sich, wie ich ihn beim Chinolinmethyljodid beobachtete, und der von Claus u. Himmelmann [1] beim Chinolinbenzylchlorid, von Claus u. A. bei den Chinaolkaloiden näher studirt wurde, wonach das Öl ein im Pyridinkern methylirtes —o— Toluchinolin sein könnte.

0·2608 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2117 Grm. AgJ.

	Berechnet für $C_{10}H_9NCH_3J$	Gefunden
J....	44·56	44·56

Oxydation des —o— Toluchinolins. Nur Kaliumpermanganat wirkt verhältnissmässig energisch auf die Base ein. Die Oxydation geschah ähnlich wie beim Chinolin, doch nur mit einer dreiprocentigen Chamäleonlösung und sehr vorsichtig, so dass auch für 5 Grm. der Base statt der berechneten 1350 CC. nicht mehr wie 1380 CC. bis zum schliesslichen langsamen Verschwinden der Rothfärbung nothwendig waren. Als so viel des oxydirenden Agens zugeflossen war, als die Bildung einer Chinolinmonocarbonsäure erfordert, hatte sich das Toluchinolin nur sehr wenig verringert, so dass die intermediäre Entstehung jener nicht anzunehmen ist.

Die Oxydationsflüssigkeit roch noch deutlich nach unzersetzter Base, durch Destillation im Wasserdampfstrome wurden aber nur wenige Tröpfchen derselben erhalten.

Die vom Manganniederschlage getrennte Lösung in derselben Art verarbeitet, wie es für Darstellung der Chinolinsäure beschrieben ist, lieferte schliesslich über 2 Grm. einer Säure, in deren Mutterlauge Oxalsäure nachgewiesen werden konnte.

Die ersterhaltene zeigte im reinen Zustande in Schmelzpunkt, Form und Löslichkeit keinerlei Unterschied mit der Chinolinsäure; das durch Fällen der mit Ammoniak abgesättigten

[1] Ber. Ber. f. 1880, 2045.

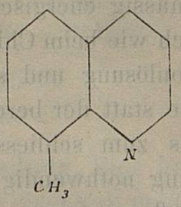
Säurelösung mit Silbernitrat gallertartig ausfallende Silbersalz, das bald krystallinisch wird, gab überdies stimmende Zahlen.

Es ist wasserfrei, und lässt sich ohne Zersetzung über 110° trocknen. Stärker erhitzt, zersetzt es sich unter starkem Aufblähen zu schwarzen, theeartigen Blättern.

0·3205 Grm. gaben 0·1812 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_4$	Gefunden
Ag	56·69	56·54

Die Überführung des —o— Toluchinolins in die Chinolinsäure, d. i. eine Dicarbonpyridinsäure beweist, dass auch bei dessen Bildung die Schliessung des zweiten Ringes in der Orthostellung erfolgt, seine Structur desshalb nur durch die Formel



ausdrückbar ist. Die Bezeichnung als Orthoderivat hat nicht nur in Folge seiner Entstehung aus Orthoderivaten der Benzolreihe Berechtigung, sie ist auch sonst vollkommen klar und ungezwungen, wenn man das dem N zunächst liegende C-Atom mit jenem, als Basis nimmt und von diesem Atompaare ausgehend, in üblicher Weise die rechts und links liegenden Orte in der gewöhnlichen Reihenfolge benennt.

Paratoluchinolin.

Das aus —p— Nitro- und —p— Amidotoluol entstehende Methylchinolin stellt frisch destillirt eine gleichfalls nur schwach gelblich gefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit dar, die gegen Licht empfindlicher ist als die Orthoverbindung oder das Benzochinolin und darum schon nach kurzem Stehen röthlichbraun wird. In

Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften schliesst sie sich vollständig den für die genannten zwei Körper beschriebenen an. Der Geruch des —p— Toluchinolins erinnert gleichzeitig an den des Chinolins und den des Paratoluidins, ist, besonders in verdünntem Zustande, sehr angenehm und dem des spanischen Flieders *(Syringa v.)* nicht unähnlich. Durch Abkühlen konnte sie ebenso wenig wie das —o— Toluchinolin krystallisirt erhalten werden. Der Siedepunkt wurde bei 745Mm. Druck mit 257·4 bis 258·6 ermittelt. Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser derselben Temperaturen, ist:

bei 0° 1,0815, bei 20° 1,0681, bei 50° 1,0560,

also stets geringer als das der Orthoverbindung, mit dem es darin übereinstimmt, dass ihre Eigengewichte kleiner sind wie die des Chinolins.

Die Analyse bestätigte die nach der Entstehungsart wahrscheinliche Zusammensetzung:

1. 0·2280 Grm. gaben 0·7022 Grm. und 0·1279 Grm. H_2O.
2. 0·3832 „ „ 35·0 CC. N bei 22° und 745·2 Mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N$	Gefunden 1	Gefunden 2
C....83·92	83·99	—
H.... 6·29	6·19	—
N.... 9·79	—	10·16

Das Paratoluchinolin liefert eine Reihe gut charakterisirter Verbindungen, von denen hauptsächlich diejenigen eingehender untersucht worden sind, die den bei dem —o— Derivat beschriebenen verwandt sind.

Platindoppelsalz. Durch Fällung in der Kälte erzeugt, erscheint es in Form eines schwach gelblichgefärbten krystallinischen Niederschlages, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, in der es, ebenso wie in Wasser, auch in der Kochhitze sehr schwer löslich ist, schiesst es in lichtgelben, haarfeinen Prismen an, denen nur wenige etwas deutlicher ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Stich ins Bräunliche beigemischt sind. Auch diese Platindoppelverbindung enthält 2 Mal Krystallwasser, die beim Trocknen bei 120° vollständig entweichen.

1. 0·4542 Grm. verloren 0·0227 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1222 Grm. Pt.
2. 0·3963 Grm. verloren 0·0169 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1067 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{10}H_9N)_2H_2ClbPt+2H_2O$	Gefunden	
	1	2
Pt.....26·93	26·90	26·92
^2H_2O.. 4·90	4·99	4·37

Saures Sulfat. Die Darstellung dieses gut krystallisirenden Salzes geschah wie bei der Orthoverbindung ersichtlich ist; es erfolgte aber nicht augenblicklich Krystallisation, die erst bei mehrstündigem Stehen über Schwefelsäure eintrat, wobei weisse Prismen, ganz ähnlich dem Orthosalz in reichlicher Menge anschossen. Auch das Sulfat des —p— Toluchinolins ist in Alkohol schwer, äusserst leicht in Wasser löslich.

Das sorgfältig zwischen Fliesspapier getrocknete Salz enthält Krystallwasser, das bei längerem Stehen (7 Tage) über Schwefelsäure entweicht.

0·4296 Grm. verloren 0·0306 Grm. und gaben 0·3896 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_9N.H_2SO_4+H_2O$	Gefunden
H_2SO_4...37·83	38·14
H_2O .... 6·95	7·12

Salzsaures —p— Toluchinolin. Unter denselben Verhältnissen wie beim Orthosalz dargestellt, dunstet seine Lösung zu feinen, verfilzten Nadeln ein, die nur schwierig von der anhängenden dicken Mutterlauge befreit werden können. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Im Exsiccator werden sie weiss, und nehmen beim darauffolgenden Trocknen im Wasserbade erheblich an Gewicht ab, wobei sie bräunlichgelb werden und etwas zusammenbacken.

0·3210 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0·0177 Grm.

Berechnet für $C_{10}H_9NHCl+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
4·77	5·51

0·3033 Grm. Trockensubstanz gaben 0·2393 Grm. ClAg und 0·00179 Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9N.HCl$	Gefunden
ClH....20·39	20·17

Pikrinsäureverbindung. Als so verfahren wurde, wie es für die Orthoverbindung beschrieben ist, fiel ein Pulver von schön gelber Farbe aus, das beim Erkalten sich nicht mehr vermehrte. Die Doppelverbindung ist in kochendem Alkohol noch schwerer, wie die des —o— Toluchinolins löslich, von Äther und Benzol wird sie ebenso spärlich aufgenommen. Schmelzpunkt 229°.

0·2681 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 36 CC. N bei 17° und 740·9 Mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N.C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
15·05	15·21

Jodmethylverbindung. Die Darstellung dieses Körpers wurde nach einem bisher nicht beschriebenen Verfahren und zwar in der Art vorgenommen, dass eine ätherische Lösung der Base mit Jodmethyl in einem Rohre verschlossen wurde. Die anfänglich kaum gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald gelblich und es scheiden sich schwachgelbliche feine Prismen ab, die nach und nach reichlicher ausfallen, nach eben 48stündigem Stehen sich aber nicht mehr vermehren. Durch Waschen mit Äther werden sie leicht rein erhalten. Diese Methode, die inzwischen Claus u. Mallmann [1] für die Darstellung des Jodmethylchinin's beschrieben haben, hat den Vortheil, dass die Bildung gefärbter Nebenproducte bei derselben fast ganz ausbleibt. Kalilauge zersetzt die Doppelverbindung, sowie die des —o— Toluchinolins, bei 100° getrocknet, färbt sie sich dunkler gelb ohne wesentlich an Gewicht zu verlieren.

[1] Ber. Ber. f. 1881, 76.

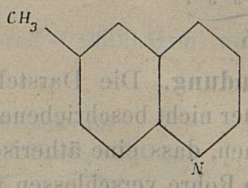
0·2544 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·2060 Grm. JAg und 0·0024 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9N.CH_3J$	Gefunden
J....44·56	44·87

Oxydation des Paratoluchinolins. Wenn die Base mehrere Stunden mit Chromsäurelösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure gekocht wird, bleibt die Hauptmasse derselben unverändert, und es sind nur geringe Mengen einer durch Silbernitrat fällbaren Säure nachweisbar, die überdies in zur weiteren Untersuchung wenig einladender Form auftritt.

Kaliumpermanganat wirkt etwas schwieriger, sonst aber ganz so wie auf das Orthotoluchinolin ein und ist als Oxydationsproduct auch hier Chinolinsäure und zwar in reichlicher Ausbeute nachweisbar.

Im Zusammenhange mit dem vorstehend Erörterten ergibt sich für das Paratoluchinolin die folgende Lagerungsformel,



die auch die Zulässigkeit der näheren Bezeichnung als Paraderivat begründet.

α-Naphtochinolin.

Mit diesem Namen sei eine gut krystallisirbare Base bezeichnet, die aus α-Nitronaphtalin und α-Naphtylamin in der schon in drei Fällen illustrirten Weise entsteht.

Zuvor sei eine Bemerkung über die Rohmaterialien gestattet.

Das Naphtylamin aus dem Handelspräparate durch Destillation von färbenden Antheilen zu befreien, ist ziemlich umständlich und des bekannten Geruches halber nichts weniger wie angenehm. Weit rascher und bequemer erhält man ein reines

Präparat, wenn die höchstens einmal rectificirte Base in der etwa achtfachen Menge Alkohol gelöst, und dann etwas weniger als die für das Neutralsalz berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure nach und nach zugesetzt wird.

Nach dem Erkalten erhält man durch Filtriren und Waschen mit Alkohol, endlich mit Wasser, und Absaugen auf porösen Platten ein Präparat, das vollständig weiss ist, wenn der Zutritt directen Lichtes während dem Trocknen vermieden wurde.

Das Mononitronaphtalin stellte ich in gewöhnlicher Weise, nur mit der Abänderung dar, dass Naphtalin in Kolben in Partien zu 50 Grm. mit bloss dem doppelten Gewichte concentrirter Salpetersäure übergossen und eben nur bis zum Auftreten rother Dämpfe erhitzt wurde. Wird dann vom Feuer genommen, vollzieht sich die Reaction ruhig von selber und das nach vollständigem Erkalten mit viel Wasser ausgefällte Product besteht zur Gänze aus dem Mononitroderivate mit sehr geringen Mengen einer braunen Verunreinigung.

Die ersten Versuche zur Darstellung des Naphochinolins boten insoferne Schwierigkeiten, als bei kürzerem Erhitzen und geringerem Schwefelsäurezusatz viel unverändertes Nitronaphtalin, und, was für Isolirung der neuen Base weit unangenehmer ist, Naphtylamin nachweisbar ist, bei länger dauernden Operationen und mit mehr Schwefelsäure massenhaft nichtbasische Harze unter Verminderung der Ausbeute resultiren.

Am zweckmässigsten erwies sich, 14 Grm. Nitronaphtalin, 30 Grm. Naphtylaminsulfat, mit 80 Grm. Glycerin und 30 Grm. englischer Schwefelsäure durch 5—6 Stunden vor dem Rückflusskühler zu erhitzen, dessen Anbringung weniger desshalb nothwendig ist, um die ziemlich schwierig flüchtige Nitroverbindung, als vielmehr das entstandene Wasser im Kolben zu behalten, und damit eine schädliche Temperaturerhöhung zu vermeiden. Die Reaction beginnt zwischen 150—160 und verläuft sehr mässig, gegen Ende der Operation sinkt das Thermometer auf etwa 140°.

Die entstandene dicke Flüssigkeit, die nach genannter Zeit nur sehr wenig Nitronaphtalin enthält, hat Farbe und Geruch wie die bei der Darstellung von Chinolin und der Toluchinoline, scheidet auf Wasserzusatz aber weit mehr Harz ab.

Da das Naphtachinolin mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig ist, muss bei seiner Isolirung anders verfahren werden als bei den andern bisher beschriebenen Basen. Zweckmässig erwies sich, die vom abgeschiedenen Harz abgegossene Flüssigkeit mit Äther zu überschichten und unter Kühlung mit einem starken Wasserstrahl nach und nach Ätznatron bis zur deutlichen alkalischen Reaction zuzusetzen. Das in Freiheit gesetzte Naphtochinolin geht fast vollständig in Äther über und nur sehr geringe Mengen werden von einem gleichzeitig auftretenden, in Äther unlöslichen Harz mit niedergeschlagen. Ein nicht unbeträchtlicher Theil des letzteren wird durch das Naphtochinolin dafür aber in ätherischer Lösung gehalten, kann aber entfernt werden, wenn diese im Wasserbade abdestillirt, und der Destillationsrückstand in wenig überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Die Hauptmasse des Harzes bleibt ungelöst und wird abfiltrirt, aus der Sulfatlösung die Base wieder in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen.

Schliesslich wird sorgfältig mit Ätzkali getrocknet,[1] zuerst aus dem Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt. Nachdem Äther und Wasser entfernt sind, steigt das Thermometer rasch weit über 300 und geht dann ein farbloses, später ein immer dunkleres Öl über, das in der Regel nach einigem Stehen, u. z. immer schwieriger und unvollständiger erstarrt, je später es überdestillirt ist. Dies rührt von einem noch höher als das Naphtochinolin siedenden Körper her, der erst bei beginnender Rothgluth und unter sehr starker Zersetzung zu sieden beginnt, in Alkohol so gut wie nicht, leichter in Benzol löslich ist und bisher nicht näher untersucht werden konnte.

Zur weiteren Reinigung wird das rohe Naphtochinolin in etwa dem 8—10fachen Volumen Alkohol gelöst, die zur Bildung des sauren Sulfates nöthige Menge von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und die herausgefallene Krystallmasse durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der braunen Mutterlauge befreit. Die aus dem Salze mit Ammoniak abgeschiedene Base,

[1] Wenn mehr als Spuren von Wasser anwesend sind, ist die Destillation unmöglich, da unter heftigem Prasseln fast jedesmal Übersteigen eintritt, und muss dann das Trocknen durch einen Strom trockenen Wasserstoffes beendigt werden.

die nun bald fest wird[1] neuerdings destillirt, geht dann vollständig farblos über und erstarrt sehr leicht. Die Ausbeute an Naphtochinolin ist etwa 25 Procent der theoretischen; nachdem auch bei Darstellung der Toluchinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden, als bei der von Chinolin, scheint es, dass allgemein mit steigendem Moleculargewichte der Procentsatz sich erniedrigt.[2]

In reinem Zustande stellt das Naphtochinolin ein farbloses Öl dar, das besonders in kleinen Tröpfchen tagelang flüssig bleiben kann, augenblicklich aber erstarrt, wenn ein Stäubchen bereits krystallisirter Substanz zugebracht wird.

Es gesteht so zu prachtvollen, meist strahlig angeordneten, blendend weissen Prismen. Ziemlich gut ausgebildete Krystalle liefert die ätherische Lösung oder die in absolutem Alkohol und Benzol, verdünnter Alkohol scheidet es in Blättchen ab. Von Äther, Benzol und Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen, ebenso auch von einer Mischung von gleichen Voluminas Wasser und Alkohol, Wasser allein nimmt nur Spuren desselben auf. Verdünnte Säuren lösen es leicht und vollständig.

Es ist nahezu geschmacklos und besitzt einen eigenthümlich aromatischen Geruch, der etwas dem des Naphtylamins ähnelt, schwächer und weniger ekelhaft wie dieser ist, mit der Zeit aber auch lästig wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 50°, der Siedepunkt etwas unterhalb dem des Quecksilbers und wurde vermittelst eines Luftthermometers bei 747 Mm. Druck mit 251° ermittelt, eine Zahl, die ich mit einiger Reserve mittheile, die aber der Wahrheit nicht allzuferne stehen wird.[3] Ich beabsichtige, den Versuch mit mehr Material zu wiederholen.

---

[1] Aus sehr verunreinigten Salzlösungen abgeschiedene Base erstarrt wochenlang nicht, auch wenn Krystalle derselben eingetragen werden.

[2] Einfacher und für die Ausbeute wahrscheinlich günstiger dürfte es sein, künftighin die durch die erste Fällung mit Ätzkali erhaltene Base, sammt dem ihr beigemischten Harz von Wasser möglichst zu befreien, aus eisernen Retorten zu destilliren und das Destillat im Wege des Sulfates zu reinigen.

[3] Einem freundlichen Rathe des Herrn Prof. v. Lang folgend, geschah obige Siedepunktsbestimmung in der Weise, dass ein etwa 6 Mm.

Oxydationsmittel verändern das Naphtochinolin nur schwierig. Kaliumpermanganat wirkt in der Kälte fast gar nicht, auch in der Hitze nur schwierig ein. Eisessigchromsäurelösung oxydirt auch nach längerem Kochen nur partiell; die erkaltete Flüssigkeit setzt Krystalle ab, die vorwiegend Naphtochinolinchromat sind, nebst einem in Benzol ziemlich leicht löslichen Körper, der in hübschen orangegelben Nädelchen krystallisirt und vielleicht ein Chinon ist. Gleichzeitig verschwindet ein Theil des Naphtochinolins und ist möglicherweise zu einer Chinolindicarbonsäure umgewandelt worden, Verhältnisse, die noch genauer untersucht werden sollen.

0·3159 Grm. Naphtochinolin gaben 21·3 CC. N von 17·8° und 744 Mm.

Berechnet für $C_{13}H_9N$	Gefunden
N....7·82	7·64

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt auch aus der stark verdünnten, kochenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in kaum mit freiem Auge erkennbaren lichtgelb gefärbten Prismen aus, die in Wasser und verdünnter Salzsäure noch weit schwieriger löslich sind, als die früher beschriebenen Doppelsalze.

Wie diese, enthält es 2 Mol. Wasser, die es bei 110° vollständig verliert.

0·3865 Grm. verloren 0·0173 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0930 Grm. Pt.

---

weites Glasrohr auf der einen Seite geschlossen, auf der anderen eng ausgezogen wurde. In der Mitte des engeren Theiles brachte ich eine Marke an und konnte dann das Gefässvolum bis zur Marke, durch Füllen mit Hg und Wägen leicht ermittelt werden. Beim Versuch kam das entleerte Gefäss vermittelst eines einfach durchbohrten Pfropfens in den Hals des Fractionirkölbchens derart, dass der enge Theil nur soweit herausragte, dass noch an der Marke abgeschmolzen werden konnte. Als die Destillation einige Minuten im Gange war, wurde mit dem Gaslöthrohr an der markirten Stelle geschlossen, die Spitze unter Quecksilber geöffnet, nach dem Aufsteigen auf gleiches Volum gebracht und durch Wägung die eingetretene Quecksilbermasse ermittelt. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich mit Hilfe der in gewöhnlicher Art beobachteten Daten, wie Druck und Temperatur, die Siedetemperatur berechnen.

Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cl_6Pt+2H_2O$	Gefunden
Pt....24·53	24·06
$_2H_2O$.. 4·46	4·47

Saures Naphtochinolinsulfat. Dieses schon erwähnte Salz krystallisirt in schwachgelblichen Prismen, die in Wasser äusserst leicht, schwer auch in kochendem Alkohol löslich sind, aus welchem sie beim Erkalten mit unveränderter Farbe anschiesssen. Es ist wasserfrei und kann bis 160° unverändert erhitzt werden.

0·4022 Grm. gaben 0·3398 Grm. $BaSO_4$

Berechnet für $C_{13}H_9N.H_2SO_4$	Gefunden
35·38	35·53

Das **salzsaure Naphtochinolin** dunstet aus wässeriger Lösung zu einem Aggregat feiner schwachgelblicher Nädelchen ein, die in absolutem Alkohol nicht, sehr leicht in verdünntem und in Wasser löslich sind.

Die **Methyljodverbindung** ist jedenfalls darstellbar, von mir aber rein noch nicht erhalten worden, da bei verschiedenen Versuchen die vollständige Überführung der Base in die Doppelverbindung nicht gelang.

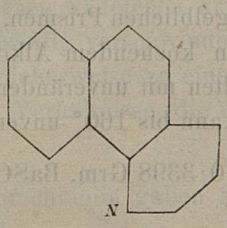
Pikrinsäureverbindung. Sie unterscheidet sich in Farbe und sonstigen Eigenschaften so gut wie nicht von den vorerwähnten Verbindungen und bildet mikroskopische Prismen. Die bei 100° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

0·2243 Grm. gaben 0·4662 Grm. CO_2 und 0·0643 Grm. H_2O

Berechnet für $C_{13}H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C....55·88	56·68
H.... 2·94	3·14

Die Structur des Naphtochinolins ist nicht in dem Grade sichergestellt, wie die der vorerwähnten Basen, da die Oxydationsproducte desselben noch nicht experimentell festgestellt wurden. Mit einiger Sicherheit lässt sich nach den vorliegenden Analogien

aber der Schluss ziehen, dass seine Bildung gerade so erfolgt, wie die des Chinolins und seiner Homologen und seine Constitution durch folgende Formel daher ausgedrückt werden kann. Der Einfachheit halber ist es zweckwässig, diese Base als α-Derivat und daher mit dem Namen α-Naphtochinolin zu bezeichnen.



Schlussbemerkungen.

Die Siedepunkte der beschriebenen Körper zeigen mit den Siedepunkten der Substanzen, aus denen sie ableitbar sind, eine Regelmässigkeit, die wohl mehr als zufällig ist und die folgende Tabelle erkennen lässt.

Siedepunkte.

	Benzolreihe	Toluolreihe —o—	Toluolreihe —p—	Naphtalinreihe	Anthracenreihe
Kohlenwasserstoff.	81·5	111		218	360
Nitrokörper	205	223	237	304	—
Amidoderivat	184	199	198	310	—
Chinolinderivat	237	248	258	351	446

Die Differenzen zwischen den Zahlen der letzten Reihe mit denen der voranstehenden zeigen eine gewisse Übereinstimmung, die am augenfälligsten in der dritten Reihe sich zeigt, indem die Siedepunktsdifferenz zwischen den Monamidoderivaten, und den zugehörigen Chinolinkörpern zwischen 50 und 60 beträgt und nur in der Naphtalinreihe auf 41 fällt.

Ebenso ergibt sich die Übereinstimmung zwischen der Chinolinreihe und der des Benzols, dass —p— Derivate höher sieden, wie die —o— Verbindungen.

Über die Constitution des Chinolins und demnach auch seiner Derivate ist in neuester Zeit eine Controverse aufgetaucht, in die ich hier um so weniger eintreten kann, als die in vorliegender Untersuchung mitgetheilten Thatsachen den brennenden Punkt nur nebensächlich berühren. Es scheint mir aber aus der Übereinstimmung im Bildungsverhältnisse der beschriebenen Körper ein neuer schwerwiegender Beleg für die Körner'sche Hypothese zu erwachsen und andererseits das ganze Capitel noch zu wenig erforscht zu sein, um mit Sicherheit behaupten zu können, dass die beobachteten eigenartigen Verhältnisse nicht einfach Ausfluss der durch die Körner'sche Formel ausgedrückten eigenartigen Constitution des Chinolins sind. Kurz nach Veröffentlichung meiner vorläufigen Mittheilung über die Synthese des Chinolins ist von W. König's[1] die Anschauung entwickelt worden, dass in erster Phase Acroleïnanilin gebildet, dieses dann durch den Sauerstoff des Nitrobenzols zu Chinolin oxydirt wird, worauf der Rest des seines Sauerstoffes beraubten Nitrobenzols mit dem Acroleïn unter Wasserabspaltung ein weiteres Molekül Chinolin liefert.

Für diese Anschauung scheint mir vor Allem die Thatsache zu sprechen, dass der Beginn der Reaction in allen bisher beobachteten Fällen bei 150—160° eintritt, also jener Temperatur, bei der die unbedingt in erster Phase gebildete Glycerinschwefelsäure unter Acroleïnbildung zerfallen dürfte, ferner, dass der Acroleïngeruch nie wahrnehmbar ist, wenn die Reactionsmasse Anilin enthält, sehr deutlich aber ist, wenn nur Nitrobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure erhitzt wird.

Immerhin bleibt es auffallend, dass das Acroleïn bei Anwesenheit von Anilin im Momente seiner Entstehung vollständig zum Aufbaue von Chinolinderivaten verbraucht, respective polymerisirt wird.

Für die, wie es scheint allgemein anwendbare Methode zur Synthese von Chinolinabkömmlingen ist es von Wichtigkeit, dass Versuche mit nicht correspondirenden Amido- und Nitrokörpern mit Bestimmtheit ergaben, dass stets beide Chinolinderivate entstehen, nur wie es scheint, das dem Nitrokörper entsprechende stets in geringerer Menge, eine Angabe, die ich heute schon nicht

[1] Ber. Ber. f. 1880. 911.

für überflüssig halte, mit Hinblick auf den Umstand, als die Ausbeuten in einigen Fällen den Gedanken nahelegen könnten, dass nur das Nitro-, respective Amidoderivat in die Chinolinreaction träte.

Die bisher erzielten Resultate berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass auch nitrirte, respective amidirte, Äthyl-, Propyl- und andere Benzole in ähnlicher Weise reagiren werden, wie es jetzt an vier Beispielen dargethan ist. Es lässt sich daher eine ganze Reihe von Chinolinen mit Kohlenstoffseitenketten, aber auch mit anderen substituirenden Gruppen und zwar mit bekannter Stellung der Seitenketten mit Sicherheit voraussehen und das Ziel, das Weidel und Cobenzl[1] auf dem Wege der directen Substitution von Chinolinderivaten mit elektronegativen Elementen und Radicalen anstreben, dürfte heute schon zum grossen Theile und, wie mir scheint, in sehr einfacher Weise erreicht sein.

---

[1] Monatshefte 1. 844.

Studie über Energie producirende chemische Processe.

Von **F. Wald.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der deutschen technischen Hochschule zu Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1881.)

Es ist bekannt, dass eine Reihe chemischer, mit grosser Energieproduction verbundener Processe erst unter dem Einflusse äusserer Einwirkungen, z. B. der Temperaturerhöhung, des Lichtes etc. stattfinden kann; es genügt also gewöhnlich die chemische Affinität allein nicht, um einen chemischen Vorgang zu Stande zu bringen.

Zur Erklärung dieser Thatsache pflegt man anzunehmen, dass die Ätherhüllen der Moleküle die hinreichende Näherung der Atome verhindern, und dadurch unter normalen Umständen gewisse chemische Processe unmöglich machen.

Es ist immerhin bedenklich, den Ätherhüllen eine so grosse Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben; nimmt man aber diese Erklärung an, dann vermag man sich allerdings Rechenschaft zu geben, warum sich etwa Schwefeldioxyd nicht direct an der Luft oxydirt; wie soll aber erklärt werden, dass gerade bei den gewöhnlichsten Vorgängen, den Wechselzersetzungen der Salze etc., bei welchen die freiwerdende Wärmemenge sehr klein ist, die Ätherhüllen gar kein Hinderniss bieten? Auch käme man leicht in die Lage, bald die Ätherhülle eines Moleküles als sehr fest anzunehmen, weil es sich mit einem anderen nur sehr schwer umsetzt, bald aber dieselbe als sehr lose annehmen zu müssen, weil dasselbe Molekül mit einem dritten ohne Schwierigkeit einen chemischen Process durchmacht.

Es ist daher diese Erklärung nicht consequent durchführbar, und der Versuch berechtigt, eine neue aufzustellen. Ehe ich aber dies unternehme, muss ich Einiges vorausschicken; ich lege dabei meinen Betrachtungen die Anschauung von Clausius zu Grunde.

Mehrere Forscher sind zur Annahme gelangt, dass die Moleküle nur einen kleinen Antheil an der Raumerfüllung irgend eines Körpers haben, dass also die Dimensionen der Moleküle im Vergleiche zu ihren mittleren Abständen ziemlich klein sind. Insbesondere gilt dies von den Molekülen der Gase, deren mittlere Abstände etwa 10—12mal grösser sind als jener der festen und flüssigen Körper; so vergrössert sich das Volumen des Wassers bei der Verdampfung etwa 1700mal, daher wachsen die mittleren Entfernungen der Wassermoleküle im Verhältniss $\sqrt[3]{1} : \sqrt[3]{1700}$ oder circa 1 : 12.

Weiter nimmt man allgemein an, dass die chemischen Wechselwirkungen nur bei dem unmittelbaren Zusammenstosse der Moleküle stattfinden. Nun werden aber besonders in irgend einem Gase selten mehr als zwei oder drei Moleküle zusammenstossen, weil die mittleren Molekulardistanzen ziemlich gross sind, und daher im Falle eines Zusammentreffens zweier oder dreier Moleküle es immer viel wahrscheinlicher ist, dass ein viertes oder fünftes an ihnen vorbeigehen wird, als dass es ebenfalls in solche Nähe kommen sollte, um irgendwie mit ihnen eine Wechselwirkung einzugehen.

Es ist eben gar kein Grund vorhanden, dass sich die Moleküle an einer Stelle derart anhäufen, und dafür an anderen Stellen grosse Lücken übrig lassen. In geringerem Grade gilt dieses auch von den Molekülen fester und flüssiger Körper.

In Gasen sind also unter gewöhnlichen Umständen solche Processe wie $N_2+3H_2 = 2NH_3$ oder $4HCl+O_2 = 2H_2O+2Cl_2$ schon an und für sich wenig wahrscheinlich, und, wie noch gezeigt werden soll, ohne äussere Einwirkungen geradezu unmöglich. Weiter folgt aus dieser Darstellung, dass allgemein jene chemischen Processe langsamer stattfinden werden, welche eine grössere Anzahl Moleküle erfordern, denn die grössere Anzahl derselben findet sich seltener zusammen.

Auch ist klar, dass der Schauplatz einer chemischen Umsetzung sehr klein ist, dass also die Atome, welche sich an dem chemischen Vorgange betheiligen, nur sehr kleine Wege zu machen haben; aber selbst auf diesen verschwindend kleinen Wegen erhalten sie oft einen ausserordentlich grossen Zuwachs an lebendiger Kraft. So wird z. B. bei der Bildung eines

Wassermoleküls eine Wärmemenge von rund 68000 Wärmeeinheiten frei, die also genügen würde, um einem Moleküle Wasserstoff die Geschwindigkeit von 17.000 Meter zu ertheilen. Ohne Zweifel erhalten also die Atome bei einer Umlagerung zu neuen Molekülen oft immense Endgeschwindigkeiten, und legen die kleinen Wege, welche sie zu machen haben, in fast unendlich kleiner Zeit zurück.

Dieser Umstand schliesst aber die Annahme aus, dass mehrere Moleküle, welche gerade in einer chemischen Wechselwirkung stehen, durch die Affinitäten verkettet, gemeinschaftlich irgendwie beträchtliche Wege machen, und dabei mit einer Reihe anderer Moleküle in Stosswirkung gerathen könnten. Alle diese Betrachtungen führen zu dem Schlusse, dass Moleküle, die eben einen Energie producirenden Vorgang durchmachen, nur mit wenigen anderen Molekülen in Berührung kommen, insolange die normalen Verhältnisse nicht durch Temperaturänderungen, mechanische oder elektrische Einwirkungen etc. gestört werden.

Ich glaube nun den Satz aufstellen zu dürfen, dass es zur Beendigung eines chemischen, Energie producirenden Vorganges nothwendig sei, dass ein Theil dieser Energie den eben in Bildung begriffenen Molekülen entzogen werde, und zwar gilt dies in allen Fällen, in welchen die producirte Energie hinreicht, die neuen Moleküle über jene Temperatur zu erhitzen, bei welcher sie erfahrungsgemäss noch bestandsfähig sind.

Kommen z. B. zwei Moleküle Wasserstoff mit einem Moleküle Sauerstoff in hinreichende Nähe, so entstehen zwei Moleküle Wasser; nach dem Gesetze von der Erhaltung der Arbeit reicht aber die producirte Energie gerade aus, diese Moleküle zu zerlegen, und die ursprünglichen Moleküle O_2 und $2H_2$ mit ihrer ursprünglichen Temperatur etc. herzustellen. Da sie aber die neuen Moleküle weit über ihre Bestandstemperatur bringt, so muss diese Umkehrung des betrachteten Processes auch sofort eintreten, und der ganze Vorgang entzieht sich der Wahrnehmung.

Soll nun diese Umkehrung verhindert werden, so ist es nothwendig, den Atomen der neuen Verbindungen im Momente ihrer Vereinigung so viel Energie zu entziehen, dass der Rest derselben die Temperatur der neuen Molekäle wenigstens nicht über die obere Grenze der Dissociationstemperatur bringen kann.

Das natürlichste Mittel hiezu ist, die neuen Moleküle mit Hilfe anderer entsprechend abzukühlen; dazu ist aber das Zusammentreffen einer grösseren Zahl von Molekülen nothwendig, welches unter gewöhnlichen Umständen nicht zu erwarten ist. So lange aber diese Zahl nicht gegeben ist, ist auch die endgiltige Verbindung, die Wahrnehmung des chemischen Processes unmöglich.

Ich will hier ausdrücklich hervorheben, dass nicht angenommen werden kann, dass etwa einige wenige, abkühlende Moleküle das Bestehen der eben entstandenen Verbindungen dadurch sichern könnten, dass sie denselben successive Energie entziehen, sie den sonst vorhandenen Molekülen mittheilen, zurückkehren, wieder Energie aufnehmen würden etc; es ist dies mit Rücksicht auf die ausserordentlich kurze Dauer der chemischen Umlagerung und des Rückgängigwerdens derselben unstatthaft; diese Dauer ist weit kürzer als die Zeit, welcher die abkühlenden Moleküle zu jenen Wegen bedürfen würden.

Welche Folgen hat aber eine theilweise, wenn auch ungenügende Abkühlung der neuen Verbindungen durch zufällig hinzugekommene, andere Moleküle? Die Rückbildung der ursprünglichen Bestandtheile (z. B. O_2 und $2H_2$) wird dadurch nicht verhindert werden, aber die rückgebildeten Moleküle werden eine entsprechend niedere Temperatur besitzen. Stossen sie daher im Verlaufe der nächsten Zeit mit irgend einem anderen Moleküle zusammen, so werden sie ihm Energie entziehen; andererseits werden aber jene Moleküle, welche früher die Energie aufnahmen, den übrigen Molekülen Energie mittheilen, und daher wird sich auch dieser Vorgang einer Beobachtung durch das Thermometer entziehen.

Ich glaube hiemit gezeigt zu haben, dass es nicht nothwendig ist, den Ätherhüllen der Moleküle irgend welche besondere Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben.

Es mögen nun einige chemische Processe näher untersucht werden. Dabei mögen die zur Beendigung eines Processes nöthigen Energie aufnehmenden Moleküle kurzweg „Abkühlungsmoleküle“ genannt werden.

In einem Gemenge von Wasserstoff mit Luft oder Sauerstoff soll die Bildung des Wassers zu Stande kommen. Als Abkühlungsmoleküle sollen die der gegebenen Gase in Verwendung kommen.

Da eine etwaige, von den Molekülen während der kurzen Dauer der chemischen Umsetzung verrichtete äussere Arbeit nur verschwindend klein sein kann, so setzen wir durchwegs die specifischen Molekularwärmen für constantes Volumen in Rechnung, und zwar für die Elementargase 4,782 (berechnet aus Bunsen's Angabe der specifischen Wärme des Wasserstoffes), für den gebildeten Wasserdampf 6,5178 (mit Benützung derselben Quelle). Als obere Grenztemperatur der Dissociation des Wassers möge 3000° C. gelten.

Der Process $2H_2O+O_2 = 2H_2O$ liefert 2·68360 = 136720 Wärmeeinheiten, sofern Wasserstoff und Sauerstoff von 0° C. Wasser von gleicher Temperatur liefern. Nach meiner Annahme soll aber höchstens Wasserdampf von 3000° C. gebildet werden, daher muss von obiger Zahl der ganze Wärmebetrag subtrahirt werden, welchen Wasser von 0° C. aufnehmen muss, um in Dampf von 3000° C. zu übergehen. Es sind dies 3600 Wärmeeinheiten für die Erhitzung auf 100° C., weiter 19318 für die Verdampfung (36.536,6) und endlich 218902 W. E. (26,5178·2900) für die Erhitzung des Dampfes um weitere 2900° C. Der Rest 76006 W. E. soll x Moleküle, deren specifische Molekularwärme 4,782 beträgt, um 3000° C. erhitzen, daher x, die Anzahl Abkühlungsmoleküle = 5,3. Die Wasserbildung erfordert also nach meinen Anschauungen ausser den drei unmittelbar in den Process eingreifenden Molekülen noch mindestens 5—6 andere; es wird aber Niemand annehmen, dass sich in einer Gasmasse an irgend einer Stelle (selbst an der Gefässwand) ohne besondere Veranlassung acht bis neun Moleküle anhäufen können.

Noch grössere Zahlen ergeben sich für die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure; es liefert dieser Process mehr Wärme (96960 W. E. für jedes Atom C), es kommen ferner von dieser nicht so beträchtliche Werthe in Abzug, und endlich beginnt die Dissociation von CO_2 schon bei 1200°, dürfte also jedenfalls ziemlich weit unter 3000° C. beendet sein: daraus erklärt sich aber einfach die schwierige Verbrennbarkeit des Kohlenstoffs im Vergleiche zu Wasserstoff, eine Eigenschaft, die er auch in organischen Verbindungen beibehält.

Führt man die Rechnung für die Oxydation des Schwefeldioxydes durch Sauerstoff, also für den Process $2SO_2+O_2 = 2SO_3$,

so findet man etwa 9—10 Abkühlungsmoleküle (freiwerdende Wärmemenge für ein Molekül SO_3= 32160 W. E., Dissociationstemperatur etwa 1000°C.). Daraus folgt aber ohne Weiteres die Erklärung dafür: *a*) dass Schwefel im Sauerstoff oder an der Luft nie zu SO_3 verbrennt, denn schon die Verbrennung zu SO_2 erfordert eine gewisse Zahl von Abkühlungsmolekülen; sollten gar die obigen 11—12 dazukommen, so wäre eine derartige Anhäufung von Molekülen nothwendig, dass kein uns zur Verfügung stehendes Mittel genügt, um dieselbe hervorzubringen; *b*) dass sich SO_2 mit Sauerstoff nur sehr schwer zu SO_3 verbindet. Ganz unmöglich ist es aber, Schwefelsäure direct durch einen einzigen Process aus ihren Elementen darzustellen, weil ihre Bildungswärme sehr gross ist (192910 W. E.), die Dissociation derselben in H_2O und SO_3 aber schon bei etwas mehr als 300°C. beginnt.

Durch Oxydation des Jods durch Sauerstoff zu J_2O_5 könnte eine Wärmemenge von 44860 Einheiten pro Molekül frei werden. Da aber dieser Vorgang auch ohne Abkühlungsmoleküle sieben Moleküle erfordern würde ($2J_2+5O_2 = 2J_2O_5$), so ist er wahrscheinlich geradezu unmöglich.

Ähnliches gilt von der Bildung des Wasserstoffdioxydes aus seinen Elementen, wodurch 45290 Einheiten frei werden könnten; da aber die Dissociationstemperatur des H_2O_2 äusserst niedrig liegt (es zerfällt theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur), so würde der Vorgang $H_2+O_2 = H_2O_2$ so viel Abkühlungsmoleküle erfordern, dass er dadurch zur Unmöglichkeit wird. Daher kann auch bei der Verbindung von O_2 mit H_2 nie H_2O_2 entstehen, nicht aber desshalb, weil die Wasserbildung mehr Wärme liefert. Läge die Dissociationstemperatur des H_2O_2 eben so hoch oder noch höher als die von H_2O, dann würde bei der Verbrennung des Wasserstoffs wenigstens vorwiegend der erstere Körper entstehen.

Die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen liefert 26710 Einheiten; da aber dieser Process schon an und für sich 4 Moleküle erfordert, so ist man zur Folgerung berechtigt, dass er (mit Rücksicht auf die ebenfalls erforderlichen Moleküle zur Abkühlung) nur schwierig zu Stande zu bringen sein muss, wie es ja die Erfahrung bestätigt.

Ein weiteres Beispiel liefert die Verbrennung des Ammoniaks, ein Vorgang, welcher (abgesehen von Nebenprocessen) nach dem Schema $4NH_3+3O_2 = 6H_2O+2N_2$ vor sich geht. Die freiwerdende Energie beträgt rund 300000 Einheiten (sechsmal 68360 weniger viermal 26710); aber dennoch entzündet sich das Ammoniak nicht von selbst an der Luft oder im Sauerstoff, aus dem Grunde, da sich unter normalen Umständen nicht einmal die sieben direct in den Process eingreifenden Moleküle zusammenfinden, geschweige denn, dass noch Abkühlungsmoleküle hinzukämen.

Dagegen liefert die Umsetzung des Ammoniaks mit Chlor ($2NH_3+3Cl_2 = 6HCl+N_2$) nur etwa 78600 Einheiten (sechsmal 22000 E. für das gebildete Salzsäuregas weniger zweimal 26700 E. für die Zerlegung des Ammoniaks), also kaum etwas mehr als ein Viertel jener Wärmemenge, die bei der Verbrennung desselben Gases im Sauerstoff frei wird. Folglich muss dieser Process viel leichter stattfinden als der letztere: Die Erfahrung zeigt, dass sich ein Tropfen Salmiakgeist im Chlor sofort entzündet.

Endlich mag noch die Umsetzung des Schwefelwasserstoffs mit Sauerstoff näher betrachtet werden. Verwendet man beide Körper im Gaszustande, so liefert der Process 129700 Einheiten (zweimal 68360 für das gebildete Wasser weniger zweimal 4510 für den zerlegten Schwefelwasserstoff) und verläuft nach dem Schema $2H_2S+O_2 = 2H_2O+S_2$. Die Temperatur der Producte darf 3000° C. nicht übersteigen; von obigen 127700 Einheiten hat man wieder die Verdampfungswärme etc. des Wassers im Betrage von 60714 Einheiten, sowie die analogen Werthe für den Schwefel abzuziehen. Gesetzt, dass die Erwärmung des Schwefels auf 3000° C. 20000 E. in Anspruch nimmt (welcher Werth kaum zu niedrig gegriffen sein dürfte), so bedarf man doch zur Ableitung der übrigen Energie (46318 Einheiten) immer noch drei bis vier O_2- oder H_2S-Moleküle; es erfordert also der betrachtete Vorgang im Ganzen sechs bis sieben Moleküle, und ist daher unter normalen Umständen unmöglich. Die Erfahrung lehrt auch, dass sich die trockenen Gase nicht umsetzen.

Ist dagegen der Schwefelwasserstoff im Wasser gelöst, so ist von den obigen 46318 Einheiten noch die Absorptionswärme

zweier H_2S-Moleküle im Betrage von 9500 Einheiten abzuziehen. Kommen nun noch zwei Abkühlungsmoleküle Wasser in Verwendung, so können sie die ganze noch abzuleitende Wärmemenge von 36818 Einheiten aufnehmen, ohne die Temperatur von 3000° C. zu erreichen. Es zeigt also die Rechnung, dass der Process unter diesen Umständen schon durch fünf oder allenfalls sechs Moleküle zu Ende geführt werden kann; diese Anzahl lässt aber doch vermuthen, dass er nicht momentan stattfinden kann. Diese Resultate stehen aber in vollständiger Übereinstimmung mit den Thatsachen.

II.

Es wäre nun zu zeigen, durch welche Mittel es möglich ist, jene Processe zu ermöglichen, welche unter normalen Umständen an der ungenügenden Anzahl zusammenstossender Moleküle scheitern, d. h. durch welche Mittel man das Zusammentreffen einer hinreichenden Zahl von Molekülen bewirken kann.

In sehr vielen Fällen kann man es schon durch eine Temperaturerhöhung erreichen; die Geschwindigkeit der Moleküle wächst proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, dagegen wachsen besonders bei festen und flüssigen Körpern die mittleren Molekulardistanzen viel langsamer, und darum steigt mit der Temperatur auch die Zahl zusammenstossender Moleküle. Desshalb besteht für Phosphor, Schwefel etc. eine gewisse Entzündungstemperatur. Indessen genügt die so bewirkte Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle für manche Processe nicht; man kommt aber zum Ziele, wenn man eine hinreichende, plötzliche Temperaturdifferenz benachbarter Schichten eintreten lässt. Die erwärmten Moleküle suchen sich von einander zu entfernen, drängen die Moleküle der kälteren Schichten zusammen, und so kommt leichter ein Zusammentreffen mehrerer Moleküle zu Stande. Es vermögen daher gewisse Körper, wie Wasserstoffhyperoxyd oder Stickstoffpentoxyd, nur dann zu explodiren, wenn man sie so rasch erwärmt, dass benachbarte Schichten derselben grössere Temperaturunterschiede zeigen, im entgegengesetzten Falle zersetzen sich diese Körper nur langsam. Besonders gilt aber dies von Gasgemischen, die ja einen hohen Ausdehnungscoëfficienten haben, und bei welchen es oft darauf

ankommt, die Zahl der zusammenstossenden Moleküle mindestens zu verdoppeln, wie z. B. für die Bildung des Wassers. Auch hierin stimmt meine Theorie mit den Thatsachen; H. Davy und Grotthus versuchten Knallgas durch gleichmässiges, langsames Erhitzen bis beinahe zur Rothgluth zur Explosion zu bringen; diese trat aber nicht ein, sondern es bildete sich innerhalb einer oder mehrerer Minuten langsam Wasser (dabei wirkten wahrscheinlich die Glaswände als „Contactsubstanz").

Für das Begünstigen chemischer Vorgänge durch grosse Temperaturdifferenzen spricht übrigens noch ein wesentliches Moment. Mit der blossen Temperaturerhöhung geht nämlich immer eine Arbeitsleistung in den gegebenen Molekülen vor sich; diese erleichtert zwar jenen Atomen, welche die neuen Verbindungen zu bilden streben, die Arbeit des Zerreissens der ursprünglichen Verbindungen, aber eben desshalb bleibt mehr an abzuleitender Energie übrig, was ein Mehrerforderniss an Abkühlungsmolekülen zur Folge hat; andererseits steigt auch die Temperatur jener Moleküle, welche in die Lage kommen, als Abkühlungsmoleküle zu wirken, sie können dann weniger Wärme aufnehmen, und es muss auch aus diesem Grunde die Zahl der nothwendigen Abkühlungsmoleküle (und zwar weitaus rascher) mit der Temperatur steigen. Findet aber die Verbindung an der Grenze zweier ungleich warmer Schichten statt, dann hat wenigstens die Hälfte der Abkühlungsmoleküle die niedere Temperatur, kann daher mehr Wärme aufnehmen, und der Process erfordert weniger Abkühlungsmoleküle, kann also leichter hervorgerufen werden.

Aber auch durch mechanische Mittel, z. B. durch Schlag, Druck oder Reibung, kann man die Moleküle derart zusammendrängen, dass sie in grösserer Zahl zusammentreffen; hat dann der Process in einer Schichte stattgefunden, so leistet die entstandene Temperaturänderung das Übrige. Manche Körper explodiren sogar, wenn eine Schallwelle von grosser Intensität auf sie einwirkt. Dabei zeigt sich ein merkwürdiger Unterschied zwischen der Wirkungsfähigkeit hoher und tiefer Töne. Jodstickstoff explodirt z. B. nur durch Töne, die mindestens 60 Schwingungen in der Secunde repräsentiren; aber gerade dieser Unterschied lässt sich nach meinen Anschauungen sehr leicht erklären,

während die gewöhnliche Erklärung solcher Einwirkungen durch die Arbeitsleistung der zugeführten Energie für diese Erscheinung kaum einen Grund anzugeben vermag. Es hängt nämlich die Zahl zusammenstossender Moleküle wesentlich davon ab, ob nahezu gleich dichte Schichten aneinander stossen, oder ob die benachbarten Schichten grosse Dichtenunterschiede zeigen. Da ein Dichtenunterschied ähnlich wirkt, wie eine Temperaturdifferenz, so wird natürlich die Wirkung im letzteren Falle ungleich günstiger sein. Da nun hohe Töne viel kürzere Wellen erregen, als tiefe, so werden die nächst benachbarten Schichten des beeinflussten Körpers viel grössere Unterschiede der Dichte zeigen, wenn sie ein hoher Ton trifft, als wenn sie durch einen tiefen afficirt werden; daher wird auch eine kürzere Schallwelle besser wirken als eine intensivere, aber längere Welle.

Auch eine Verdichtung der umsetzungsfähigen Masse kann das Zusammenstossen der nöthigen Anzahl Moleküle bewirken; doch gestattet meine Ansicht den Schluss, dass es besonders in Gasmassen weniger auf eine langsame Verkleinerung des Volumens, als vielmehr auf das plötzliche Hervorrufen grosser Dichtenunterschiede in benachbarten Schichten ankommen wird. Dieses Resultat stimmt auch mit der Erfahrung; Delaroche und Degen versuchten Knallgas durch langsames Verdichten auf 50, beziehungsweise auf 150 Atmosphären zur Explosion zu bringen, ohne dass es ihnen gelungen wäre.

Ich zeigte, dass jede Temperaturerhöhung eine Steigerung des Bedarfes an Abkühlungsmolekülen mit sich bringt; da man nun das Zusammentreffen der nöthigen Zahl Moleküle mittelst mechanischer Einwirkungen ohne besonders grosse Temperaturerhöhung erreichen kann, so ist klar, dass diese Einwirkungen oft leichter zum Ziele führen können als Temperaturerhöhung; es kann also eine gewisse Energie als Schlag eine Explosion verursachen, während sie als Wärme ganz ohne Wirkung bleibt. Man kann z. B. Schwefel- oder Selenstickstoff bis auf 200° C. erhitzen, ehe er explodirt, wogegen die geringste Reibung, ein Druck oder sogar blosse Berührung die Explosion verursacht. Ebenso verpufft reines Phosphin PH_3 mit O_2 erst in Folge einer Erhitzung über 100° C., dagegen schon in Folge der geringen Reibung eines Glasstöpsels im Halse einer Flasche.

Flüssiges Chlormonoxyd explodirt, wenn man es in eine andere Glasröhre umgissen will, oder wenn man jene, in welcher es sich befindet, mit einer Feile ritzt (Roscoe). Ein Tropfen Chlortrioxyd zerschmettert nach Brandau ein Becherglas, wenn es von einer Höhe von 20 Cm. in dasselbe hineinfällt.

Viele dieser Erscheinungen vermag indess die gewöhnliche Anschauung eben so gut zu erklären, sie lässt uns aber im Stiche, sobald es sich um die Einleitung eines chemischen Processes durch Entziehen von Energie handelt. Thatsächlich kann man Phosphin mit Sauerstoff gemengt zur Explosion bringen, wenn man eine Druckverminderung eintreten lässt. Man kann diese derart bewirken, dass man eine Toricelli'sche Röhre, welche das Gemenge enthält, aus der schiefen Lage in eine vertikale bringt.

Nach meiner Ansicht reicht es zur Explosion einer Gasmasse hin, wenn man eine hinreichende Stauung der Moleküle bewirkt, welche das Zusammentreffen der nothwendigen Zahl von Molekülen zur Folge hat. Ist man im Stande, diese Stauung durch Ableitung von Energie hervorzurufen, so ist dies sogar vortheilhafter, weil dann auch die Temperatur der Abkühlungsmoleküle sinkt, man also einer geringeren Zahl derselben bedarf.

Beachtet man nun die Molekulargewichte beider Körper ($O_2 = 31{\cdot}92$ und $PH_3 = 33{\cdot}96$), so findet man, dass sie wenig von einander abweichen; daher müssen auch ihre mittleren Molekulargeschwindigkeiten nahezu ganz gleich sein. Vermindert man also den Druck, der auf dem Glase lastet, so werden alle Moleküle, mögen sie O_2 oder PH_3 sein, mit nahezu gleicher Geschwindigkeit der wegbewegten Wand nacheilen, und sie gleichzeitig einholen; sie müssen nun einen Theil ihrer Geschwindigkeit an die Wand abgeben (ihre Temperatur sinkt, indem sie die Wand fortbewegen helfen) und so werden sie bei ihrer langsameren Rückbewegung mit den übrigen Molekülen, die noch der Wand nacheilen, nothwendigerweise in die erforderliche Stauung gerathen.

Wollte man denselben Versuch mit einem anderen Gasgemenge anstellen, dessen Moleküle wegen der grösseren Gewichtsdifferenz auch grössere Unterschiede in den Geschwindigkeiten zeigen, so wird die Stauung zu schwach sein. In einem Gemenge von Sauerstoff mit Wasserstoff werden die Moleküle des letzteren

Gases den Sauerstoffmolekülen weit vorauseilen, und ehe diese nachkommen, wird die Stauung der Wasserstoffmoleküle ganz vorbei sein.

Ich will noch Einiges über die Grösse der Flammen beifügen, und zeigen, dass auch in diesem Punkte meine Anschauungen den Thatsachen besser entsprechen, als die gewöhnlichen Ansichten. Man vermag an der Hand der gewöhnlichen Theorie für die verschiedenen Grössen zweier Flammen keinen anderen Grund anzugeben, als dass das eine Gas mehr, das andere weniger von dem die Verbrennung unterhaltenden Gase braucht und umgekehrt. Aber als Beweis, dass diese Erklärung nicht genügt, will ich folgende Thatsachen (nach dem Handbuche von Gmelin-Kraut) anführen: Wasserstoff gibt in Sauerstoff eine viel kleinere Flamme als ölbildendes Gas (1 Mass H_2 braucht $^1/_2$ Mass O_2, ölbildendes Gas braucht 3 Mass O_2 zur Verbrennung). Die Flamme des Wasserstoffes im Sauerstoff ist kleiner als in der Luft, aber es zeigt sich die Ausnahme, dass das Wasserstoffgas in der Luft eine kleinere Flamme gibt als im Chlor oder Stickoxydulgas, wobei 1 Mass Wasserstoff 2·4 Mass Luft und nur 1 Mass Chlor oder Stickoxydulgas braucht.

Diese Erscheinungen erklären sich sehr einfach, wenn man bedenkt, dass zu den betrachteten Processen viel mehr Moleküle nothwendig sind, als man gewöhnlich annimmt. Es braucht ein Molekül ölbildendes Gas C_2H_4 nicht nur mehr Sauerstoffmoleküle zur Verbindung, sondern auch mehr Abkühlungsmoleküle als der Wasserstoff; es liefert nämlich weitaus mehr Wärme (334800 E. gegenüber 68360 E. als Verbrennungswärme des Wasserstoffes), muss also nothwendigerweise eine grössere Flamme liefern. Die Flamme des Wasserstoffes in der Luft muss nothwendigerweise grösser sein als die im Sauerstoff, denn sobald im Sauerstoff $2H_2$ mit der entsprechenden Zahl anderer (H_2 oder O_2) Moleküle zusammentrifft, kann das erste beste Sauerstoffmolekül zur Verbindung dienen; in der Luft sind aber auf je ein O_2 etwa $4N_2$ vorhanden, und daher wird sehr oft das günstige Zusammentreffen der Moleküle erfolglos bleiben, weil der Wasserstoff nicht rasch genug Sauerstoff in der Nähe findet.

Verbrennt aber Wasserstoff im Stickoxydulgas, so liefert ein Molekül davon nicht mehr 68360 E., sondern um 18000 mehr,

welche durch das Zerfallen von N_2O in N_2 und O frei werden; daher bedarf der Process $H_2+N_2O = H_2O+N_2$ für ein Molekül gebildeten Wassers zwei Moleküle zur Abkühlung mehr, als die Verbrennung im Sauerstoff. Bei dieser entstehen aber immer zwei Moleküle H_2O auf einmal, während durch die Verbrennung in N_2O nur immer eines gebildet wird; soll daher eine bestimmte Zahl von Wasserstoffmolekülen in N_2O verbrennen, so muss doppelt so oft das günstige Zusammentreffen einer genügenden Zahl Moleküle eintreten; daher muss die Flamme von H_2 in N_2O grösser sein als in O_2.

Auch die abnorme Grösse der Wasserstoffflamme im Chlor erklärt sich aus dem Umstande, dass zu dieser Verbrennung eine grössere Zahl von Abkühlungsmolekülen nothwendig ist; da ferner diese Flamme keine so hohe Temperatur besitzt, wie jene des Knallgases ist, so findet sich auch diese Zahl seltener zusammen.

Es scheint, dass sich nach den hier entwickelten Grundsätzen auch das Entleuchten der Gasflammen durch Einleitung anderer Gase wird besser erklären lassen. Der Grund für die unvollständige Verbrennung des Gases im leuchtenden Theile der Flamme wäre der Mangel an Abkühlungsmolekülen von hinreichend niedriger Temperatur; jedes in diesen Theil der Flamme eindringende Luftmolekül muss nämlich durch den äusseren Saum der Flamme gehen, und nimmt dabei eine hohe Temperatur an, daher können dann im inneren Theile nur Processe stattfinden, die wenig Wärme liefern, also nur unvollständige Verbrennungen. Mengt man aber das Leuchtgas mit einem anderen Gase, dann fällt dieser Grund weg, und das Leuchten hat ein Ende. Wenigstens spricht für diese Erklärung der Umstand, dass Wibbel mehr Sauerstoff einleiten musste, als zur Verbrennung der leuchtenden Theilchen nothwendig war. Nebenbei bemerkt, gelang es mir auch, durch einen entsprechend geformten Platindrath die Entleuchtung einer kleinen Flamme zu bewirken; sobald der Draht erglühte, begann das Leuchten wieder.

Die Ausführungen im Eingange dieser Abhandlung lassen erkennen, dass doch zeitweilig in einem Körper oder an dessen Berührungsstellen mit einem anderen, das Zusammentreffen der zu irgend einem Processe genügenden Zahl von Molekülen eintreten

kann; daher können diese Processe (Oxydationen, Fäulniss etc.) langsam vor sich gehen, ohne dass eine äussere Veranlassung dazu vorhanden wäre. Da hiebei immer Wärme frei wird, so kann sich die Zahl zusammenstossender Moleküle steigern, und eine Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Ein Process kann natürlich auch dadurch ermöglicht werden, dass ein bereits stattfindender chemischer Vorgang durch Wärmeproduction das Zusammentreffen der nöthigen Zahl von Molekülen bewirkt; auf diese Art pflanzen sich z. B. Verbrennungen fort. Ähnlich erklärt sich die Selbstentzündung des Natriums im feuchten Chlorgase; im trockenen Chlor entzündet es sich erst bei 200° C. Ohne Zweifel findet hiebei zuerst folgender Process statt: $Na_2 + 2H_2O = 2NaHO + H_2$. Dieser ist erfahrungsgemäss schon bei gewöhnlicher Temperatur möglich (er liefert bloss etwa 67000 Einheiten, gegenüber den $2 \cdot 97690 = 195380$ Einheiten des Processes $Na_2 + Cl_2 = 2NaCl$; die in Betracht kommenden Dissociationstemperaturen von NaHO und NaCl sind wenigstens nicht so sehr verschieden, um das für NaHO günstige Verhältniss der producirten Wärmemengen zu paralysiren — somit stimmt auch hier meine Ansicht mit den Thatsachen; der erstere Vorgang ist sehr gut bei Temperaturen möglich, bei welchen der zweite noch nicht eintreten kann). Die bei diesem Vorgange freiwerdende Wärmemenge erhitzt das Natrium so weit, dass auch für den zweiten Vorgang genug Moleküle zusammmentreffen, daher die Verbrennung auch eintritt.

Ich zeigte, dass in dem Falle, als zu einem Processe nicht genug Abkühlungsmoleküle vorhanden sind, diese zwar Wärme aufnehmen, aber die Rückbildung der ursprünglichen Verbindungen nicht hindern können, dass aber die rückgebildeten Moleküle eine entsprechend niedere Temperatur annehmen. Dadurch ist aber eine Temperaturdifferenz gegeben, welche nach dem Vorangehenden eine Vergrösserung der Zahl zusammenstossender Moleküle zur Folge haben wird; sie wird um so grösser sein, je mehr Energie der Process entwickeln kann, und kann selbst genügen, diesen Process zu ermöglichen, d. h. ein Process kann das Zusammentreffen der nöthigen Zahl Moleküle selbst bewirken. Hieraus erklärt sich dann die Erscheinung, dass viele Processe mit sehr grosser Energieproduction, ebenso leicht aber mit

Verbrennung oder Explosion eintreten, wie Vorgänge mit sehr kleiner Energieentwicklung.

Ein hieher gehöriges Beispiel scheint die Verbrennung des Silicomethans SiH_4 zu sein. Zahlen über die Verbrennungswärme dieses Körpers stehen mir zwar nicht zur Verfügung, aber man bekommt eine ungefähre Vorstellung von derselben, wenn man bedenkt, dass die von Si über 219000 Einheiten, die von H_4 über 136000 Einheiten beträgt. Kommt nun dieser Körper im reinen Zustande in Berührung mit Luft, so erhöht er die Zahl zusammenstossender Moleküle; unterstützt man diese Wirkung durch eine geringe Temperaturerhöhung (z. B. durch Einführung einer heissen Messerklinge), so tritt Explosion ein. Ist aber das Gas mit Wasserstoff gemengt, dann ist selbst dieses nicht nothwendig: die Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt zur Entzündung des freien Wasserstoffs, der selbst wieder den Silicomethan zur Explosion bringt.

Ein anderes Beispiel dieser Art liefert das Chlortrioxyd Cl_2O_3, welches schon durch die blosse Gegenwart leicht oxydirbarer Körper (Phosphor, Arsen etc.) zur Explosion gebracht wird; zum Theile verhält sich auch das Chlormonoxyd in dieser Weise. Beide können durch das Zerfallen in ihre Bestandtheile eine beträchtliche Wärmemenge liefern; stehen sie mit einem der genannten Körper in Berührung, so tritt momentan eine Oxydation mit sehr grosser Energieproduction ein; sie entwickelt nämlich so viel Wärme, als die betreffende (sehr grosse) Verbrennungswärme mehr der Zerfallswärme des Chloroxyds beträgt; auch das freiwerdende Chlor kann momentan in Verbindung eingehen. Wegen Mangels an Abkühlungsmolekülen werden zwar diese Processe sofort rückgängig, aber die entstandene Vermehrung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt, um diese Processe im nächsten Augenblicke zu ermöglichen, oder es tritt Explosion des Chloroxyds ein.

III.

Die bisherigen Ausführungen über die Mittel, einen chemischen, viel Energie producirenden Vorgang zu Ende zu führen, bezogen sich nur auf die Hervorbringung der Zusammenstösse einer genügenden Zahl von Molekülen. Doch hat man noch ein

Mittel zur Verfügung: Man kann die producirte Energie statt in Wärme in chemische Arbeit oder einen galvanischen Strom umsetzen, und so einen Theil oder alle Abkühlungsmoleküle entbehrlich machen.

Um das erstere zu bewirken, braucht man nur neben dem productiven Hauptprocesse einen consumirenden Nebenprocess verlaufen zu lassen; man kommt so zu der Folgerung, dass ebenso wie ein producirender Hauptprocess Bedingung für die Möglichkeit eines consumirenden Nebenprocesses sein kann, auch umgekehrt oft die Einleitung eines solchen Nebenprocesses Bedingung für die Möglichkeit des Hauptprocesses ist.

Ein Beispiel solcher theilweisen Umwandlung der freiwerdenden Energie in Arbeit bietet die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Trioxyd in den Bleikammern. Ich zeigte, dass der Process $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ an der Luft oder im Sauerstoff desshalb nicht von selbst eintreten kann, weil er im Ganzen etwa 14 Moleküle erfordern würde. Verwendet man aber statt des freien Sauerstoffs ein Oxydationsmittel, welches den Sauerstoff nur unter Energieaufwand abgibt, so wird die freiwerdende Energie wesentlich kleiner, und ihre Ableitung kann leichter bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Ein derartiges Oxydationsmittel ist das Stickstoffdioxyd NO_2, welches bei der Reduction zu Stickoxyd NO etwa 19100 Einheiten bindet; daher werden bei dem Processe $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ statt 32160 Einheiten nur noch 13060 Einheiten frei. Von dieser nehmen aber das entstandene SO_3 und NO gerade genug auf, dass bei Gegenwart eines einzigen überzähligen Moleküles Wasserdampf die Temperatur 800°C. nicht überschreitet; es ist also unter diesen Umständen der Process sehr leicht möglich.

Eine andere derartige Erscheinung ist die Verbrennung des krystallisirten Siliciums im Kohlendioxyd, welche schon bei Rothgluth eintritt, während die Verbrennung desselben Körpers im Sauerstoff selbst bei Weissgluth nur oberflächlich und langsam stattfindet. Der letztere Vorgang liefert etwa 219000 Einheiten; bei der Verbrennung im Kohlendioxyd werden dagegen wegen der Reduction von $2CO_2$ zu 2 CO nur etwa 85400 Einheiten frei (der consumirende Nebenprocess $2CO_2 = 2CO + O_2$ erfordert einen Energieaufwand von 133600 Einheiten). Es kann somit die

Verbrennung des Siliciums im CO_2 rasch und leicht unter solchen Umständen stattfinden, unter welchen die Verbrennung im Sauerstoff gar nicht gelingt.

In derselben Weise erklärt sich die räthselhafte Erscheinung, dass das krystallisirte Silicium von dem Kaliumcarbonat schon bei Temperaturen angegriffen wird, bei welchen es selbst dem schmelzenden Salpeter widersteht; es muss eben dem Kaliumcarbonat den Sauerstoff unter Energieaufwand entreissen, während er ihm vom Salpeter förmlich aufgedrängt wird.

Auch die besprochene Bildung von Natriumhydroxyd durch Zerlegung des Wassers ist ein Beispiel dieser Art; die Auflösung des Wassermoleküls in seine Bestandtheile ist der consumirende Nebenprocess.

Hieher gehört wohl auch die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Ammoniak zu Cyan und Wasser in einer Flamme ($2CO + 2NH_3 + O = C_2N_2 + 3H_2O$ oder vielmehr das Doppelte hievon) Hier wären die Zerlegung von $4CO$ und Bildung von $2C_2N_2$ die consumirenden Nebenprocesse (Energieaufwand von 120600 und 164000 Einheiten) zur Ammoniakverbrennung als Hauptprocess, so dass die Oxydation von $4NH_3$ nur 15000 bis 20000 Einheiten statt über 300000 liefern würde. Dabei wären gar keine Abkühlungsmoleküle nothwendig; die grosse Zahl der direct in den Process eingreifenden Moleküle kann in einer Flamme sehr gut zusammentreffen, und ist daher von diesem Standpunkte der Process sehr gut möglich.

Es scheint übrigens, dass neben stark Energie producirenden Vorgängen oft von selbst consumirende Nebenprocesse eintreten, und so den Hauptvorgang erleichtern. Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht z. B. bei der Knallgasexplosion immer Salpetersäure; dies wäre freilich ein producirender Vorgang, da aber eine sehr grosse Zahl von Molekülen nothwendig wäre, wenn dieser Körper durch einen einzigen Process entstehen sollte ($H_2 + 3O_2 + N_2 = 2HNO_3$, also 5 Moleküle nebst sehr vielen Abkühlungsmolekülen), so wird man wohl annehmen müssen, dass zuerst Stickoxyde entstehen, aus welchen dann durch einen Secundärprocess Salpetersäure gebildet wird. Da die Bildungswärme der Stickoxyde durchwegs negativ ist, so ist ihre Entstehung ein consumirender Nebenprocess. Ähnlich verhält es sich auch mit

der Bildung des Ammoniumnitrits in der Flamme des Wasserstoffs an der Luft.

Statt die bei einem chemischen Processe freiwerdende Energie eine Arbeit verrichten zu lassen, kann man sie auch in einen galvanischen Strom verwandeln; es ist gleichgiltig, ob dieser Strom durch einen besonderen Leiter geht, oder ob er bloss innerhalb der umsetzungsfähigen Masse verläuft. Das letztere findet z. B. bei der beschleunigten Wasserstoffentwicklung aus Zink- und Salz- oder Schwefelsäure statt, wenn unreines Zink verwendet, oder Platin in die Flüssigkeit eingeführt wird. Ähnliche Beobachtungen wurden ja auch in Bezug auf andere Vorgänge gemacht.

Ein schlagendes Beispiel dieser Art ist aber die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dadurch ein Strom (z. B. ein Polarisationsstrom) erregt werden kann; hier drängt sich förmlich der Gedanke auf, dass die Ableitung der producirten Energie (als Strom) die Bedingung für die Verbindung beider Gase ist.

Es gibt noch ein Princip zur Ermöglichung jener Processe, welche sehr viele Abkühlungsmoleküle erfordern, und zwar ist es die Zerbröcklung solcher Processe in mehrere einfachere.

Hieher gehört z. B. die Verbrennung der Cellulose, des Talgs, Stearins und anderer hoch zusammengesetzter organischer Substanzen; eine Verbrennung derselben ohne vorherige Zersetzung ist unmöglich, denn sie würde eine solche Zahl von Sauerstoffmolekülen erfordern, dass nicht einmal diese, um so weniger aber noch die erforderliche Zahl Abkühlungsmoleküle zusammenzubringen wären. Ihre Verbrennung ist aber möglich, wenn sie erst in eine Reihe einfacherer Körper zerfallen, deren Oxydation einzeln betrachtet, weitaus weniger Sauerstoff- und Abkühlungsmoleküle erfordert.

Ganz Ähnliches findet bei der Darstellung der Schwefelsäure statt; ich zeigte, warum es unmöglich ist, diesen Körper auf einmal aus seinen Elementen aufzubauen; die Darstellung gelingt aber, wenn man erst SO_2, dann SO_3 und endlich $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$ bildet.

Denkt man sich auch das Wasser aus seinen Elementen dargestellt, so zerfällt die Erzeugung von H_2SO_4 in vier Processe, die einzeln natürlich nur je einen Theil der ganzen Bildungs-

wärme der Schwefelsäure liefern, und deren Endproducte in drei Fällen auch eine höhere Dissociationstemperatur besitzen als die von H_2SO_4 ist, daher weitaus weniger Abkühlungsmoleküle erfordern; daher sind diese Einzelnprocesse möglich, dagegen ein sie alle umfassender Process unmöglich.

Zum Theile kann man auch die Darstellungsweise des Chlors aus Salzsäure hieherrechnen. Statt des Processes $4HCl+O_2 = 2H_2O+2Cl_2$ lässt man z. B. folgende Vorgänge eintreten:

Zweimal den Process $2HCl+MgO = H_2O+MgCl_2$, und dann

Einmal „ „ $2MgCl_2+O_2 = 2MgO+2Cl_2$.

Dabei zerfällt also der ursprüngliche, wenigstens 5 Moleküle erfordernde Process in drei einzelne, die nur je drei Moleküle erfordern.

Dasselbe gilt von dem Deacon'schen Chlorprocesse mit Hilfe von Ziegelsteinen, die zweckmässig mit einem leicht oxydirbaren Metallsalze getränkt werden. Die mit Salzsäuredämpfen bei höherer Temperatur eintretende Luft oxydirt diese Salze (oder den Eisengehalt der Ziegelsteine), die Salzsäure reducirt sie wieder; dabei zerfällt die Oxydation (abgesehen von dem Oxydationsprocesse des Salzes) in zwei einfachere Processe von der Form $2HCl+O = H_2O+Cl_2$.

Endlich kann in einzelnen Fällen das Eintreten eines chemischen Processes zwischen Gasen dadurch ermöglicht werden, dass man sie in Lösung bringt, weil in Flüssigkeiten viel complicirtere Processe möglich sind; da in denselben die mittleren Molekulardistanzen kleiner sind, ist auch die Zahl der nothwendigen Moleküle leichter zusammenzubringen.

IV.

Zur weiteren Bestätigung meiner Ansichten will ich noch folgende Folgerungen aus denselben ziehen, und mit Beispielen belegen:

a) dass unter zwei analogen Vorgängen jener leichter stattfindet, welcher weniger Energie liefert (NB. wenn die Dissociationstemperaturen der Endproducte nicht derart abweichen, dass die Vergleichung unmöglich wird);

b) dass innerhalb gewisser Grenzen eine Vergrösserung der bei einem Processe freiwerdenden Energie durch einen

producirenden Nebenprocess kein Erleichtern, sondern ein Erschweren des Vorganges zur Folge hat. Erzeugt der Nebenprocess zu viel Energie, so kann freilich das Zusammentreffen der nothwendigen Zahl Moleküle durch den beginnenden Vorgang selbst bewirkt werden und Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Als Belege zu *a)* mögen folgende Zahlenwerthe (Handbuch von Gmelin-Kraut, dem fast alle in dieser Abhandlung benützten Zahlen entnommen sind) angeführt werden:

Silicium	mit O	zu	SiO_2	verbrannt,	gibt	219240 Einheiten.
„	„ Cl	„	$SiCl_4$	„	nur	157640 „
Bor	„ O	„	B_2O_3	„	gibt	158600 „
„	„ Cl	„	BCl	„	nur	104000 „
Arsen	„ O	„	As_2O_5	„	gibt	219400 „
„	„ O	„	As_2O_3	„	„	154590 „
„	„ Cl	„	$AsCl_3$	„	nur	74451 „
Phosphor	„ O	„	P_2O_5	„	„	356314 „

Die Verbrennungswärme des Phosphors in Chlor ist mir nicht bekannt, aber gewisse Reactionen des PCl_3 (besonders mit Wasser) ergeben eine Zahl von ungefähr 100000 Einheiten. Die Verbrennung zu PCl_5 fällt ausser Betracht, da PCl_5 schon bei sehr niederen Temperaturen in $PCl_3 + Cl_2$ zerfällt.

Alle diese Elemente liefern also bei der Verbrennung im Chlor weitaus weniger Wärme als im Sauerstoff, und dennoch entzünden sie sich (wenigstens im amorphen Zustande) im ersteren Gase von selbst.

Überhaupt scheint es, dass die grössere Activität des Chlors im Vergleiche zu Sauerstoff in vielen Fällen darauf beruht, dass viele Chlorverbindungen eine kleinere Bildungswärme besitzen.

Als Belege zu *b)* mögen folgende Beispiele dienen:

Wasserstoff oder Schwefeldioxyd werden unter normalen Umständen vom Sauerstoff nicht oxydirt, weil zu viel Wärme frei wird; nimmt man statt Sauerstoff Ozon, so wird das Übel noch grösser, denn Ozon liefert beim Zerfallen in O_2 und O selbst noch etwa 29600 Einheiten. Daraus erklärt sich die Erscheinung, dass Ozon weder Wasserstoff noch Schwefeldioxyd oxydiren kann, sofern diese Körper trocken sind; dagegen gelingt die Wasserbildung aus Wasserstoff und Ozon bei Gegenwart von Stickstoff

und anderen oxydirbaren Substanzen (v. Babo), weil dabei consumirende Nebenprocesse (Oxydation) erfolgen. Interessant ist auch der Vergleich des Verhaltens der Stickoxyde N_2O, NO und N_2O_5 gegen Kalium, Phosphor, Schwefel, Kohle etc.

N_2O	liefert	bei	dem	Zerfallen	in	seine	Bestandtheile	18000 Cal.
NO	„	„	„	„	„	„	„	43400 „
N_2O_5	„	„	„	„	„	„	„	45200 „

Daher wird bei einer Wachselwirkung dieser Oxyde mit den genannten Substanzen die bei der beginnenden Oxydation freiwerdende Energie für je ein Atom aufgenommenen Sauerstoffs grösser, und zwar bei N_2O und NO um die ganze Zerfallswärme, bei N_2O_5 um 9040 Einheiten. Im vollen Einklange damit steht auch das Verhalten des Kaliums etc. zu den Stickoxyden: sie entzünden sich in Wechselwirkung mit N_2O oder N_2O_5 schwieriger als im Sauerstoff; tritt aber Entzündung ein, so brennen sie natürlich viel heftiger. Kalium muss in NO schon sehr stark erhitzt werden, brennender Schwefel oder eine Kerzenflamme in das Gas eingeführt, verlöschen vollständig, und dasselbe geschieht mit Phosphor, wenn er nicht schon früher an der Luft heftig brannte. Es reichen eben die betreffenden Flammentemperaturen nicht aus, um das Zusammentreffen einer genügenden Zahl von Molekülen zu bewirken.

Auch vermögen die Stickoxyde organische Substanzen nicht zu entzünden, während concentrirte Chlorsäure oder Salpetersäure Papier, Sägespähne etc. zur Entzündung bringen, weil das Zerlegen dieser Säuren einen beträchtlichen Energieaufwand erfordert, also weniger Abkühlungsmoleküle nothwendig sind.

Die hier kurz angedeutete Theorie dürfte wohl kaum genügen alle diesbezüglichen Erscheinungen zu erklären; allein die in vielen Fällen auffallende Übereinstimmung derselben mit den Thatsachen dürfte wohl den Schluss erlauben, dass sie der Wahrheit näher komme als die gewöhnliche Anschauung. Die Anwendung des hier benützten Calküls zur Erklärung anderer molekularer Vorgänge (Überkaltung, Umwandlung der Körper in andere allotrope Zustände etc.) behalte ich mir vor.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono- Di- und Tribrombenzol.

Von Dr. **J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf bromirte Kohlenwasserstoffe erhielt man bis jetzt in der Regel Producte, die zugleich Brom und die Sulfogruppe enthielten, also bromirte Sulfosäuren waren. Die einschlägigen Versuche haben aber das gemeinsam, dass bei gewöhnlicher Temperatur operirt wurde und es lag daher nahe, zu versuchen, ob nicht vielleicht bei höherer Temperatur die Reaction in dem Sinne verläuft, dass ein Austausch des Broms gegen die Sulfogruppe stattfindet. Obwohl nun die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, nicht vom gewünschten Erfolge begleitet waren, entbehren sie doch nicht eines gewissen Interesses und ich will daher die Resultate derselben im Folgenden kurz anführen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrombenzol.

Erhitzt man 1 Theil Monobrombenzol mit etwa 10 Theilen engl. Schwefelsäure am Rückflusskühler, so löst sich dasselbe in der Schwefelsäure auf, die Lösung bräunt sich, wobei bedeutende Mengen schwefliger Säure sich entwickeln. Sistirt man die Operation nach etwa 8 Stunden und trägt das Gemisch in Wasser ein, so scheidet sich fast nichts aus und man hat dann eine braunrothe Lösung verschiedener bromirter Benzolsulfosäuren, deren Trennung ich auf folgende Weise bewerkstelligt habe.

Zunächst wurde die Lösung 4—5 Mal mit Äther geschüttelt, der eine stark sauer reagirende Substanz aufnahm. Diese wurde ins Kaliumsalz umgewandelt, welches in wasserfreien glänzenden

Blättchen krystallisirt und bei der Analyse Zahlen ergab, wie sie die Formel eines dibrombenzolsulfosauren Kaliums erfordert.

I. 0·4260 Grm. Substanz gaben 0·3107 Grm. Kohlensäure und 0·0365 Grm. Wasser.

II. 0·4288 Grm. Substanz gaben 0·4497 Grm. Bromsilber.

III. 0·5648 Grm. Substanz gaben 0·3445 Grm. schwefelsaures Baryum.

IV. 0·6092 Grm. Substanz gaben 0·1552 Grm. schwefelsaures Kalium.

In 100 Theilen:

	Gefunden				$C_6H_3Br_2KSO_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	19·89	—	—	—	20·33
H	0.95	—	—	—	0·84
Br	—	44·62	—	—	45·19
S	—	—	8.37	—	9·04
K	—	—	—	11·42	11·01

Da die gefundenen Zahlen mit den theoretischen nicht sehr gut übereinstimmen und mit Rücksicht auf den jedenfalls merkwürdigen Umstand, dass diese Sulfosäure der wässerigen Lösung durch Äther entzogen werden konnte, habe ich zur Controle noch das Baryumsalz dargestellt und analysirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·6594 Grm. Substanz bei 150° getrocknet ergaben 0·1967 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba$
Ba	17·53	17·86

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Gehalt von $3^1/_2$ Molekülen Wasser.

0·7092 Grm. Substanz verloren bei 150° 0·0508 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba+3^1/_2H_2O$
H_2O.....	7.14	7·50

Die Säure dürfte nach alledem mit der von Lenz[1] ausführlich beschriebenen Dibrombenzolsulfosäure (1, 3, 5) identisch sein.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurden die Wässer zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bleioxyd neutralisirt, vom schwefelsauren Blei abfiltrirt und dann eingedampft. Dabei schied sich bei einer gewissen Concentration ein in kaltem Wasser schwer lösliches Bleisalz aus, während ein anderes in Lösung blieb. In der Erwartung, die zwei eventuell verschiedenen Säuren so von einander trennen zu können, wurden die Bleisalze sorgfältig geschieden und gesondert aufgearbeitet. Sie wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt in die Kaliumsalze umgewandelt, und die Analyse derselben ergab, dass sie beide dieselbe Zusammensetzung haben, u. zw. die eines monobrombenzoldisulfosauren Kaliums.

Die Analyse des aus dem schwer löslichen Bleisalze dargestellten Kaliumsalzes ergab folgendes Resultat:

I. 0·5053 Grm. bei 120° getrockneter Substanz ergaben 0·2278 Grm. schwefelsaures Kalium.

II. 0·7745 Grm. bei 120° getrockneter Substanz ergaben 0·6869 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_3Br(KSO_3)_2$
Br.....	20·04	20·35
K	20·19	19·82

Die Kaliumbestimmung ergab für das andere aus dem leicht löslichen Bleisalze erhaltene Kaliumsalz dieselbe Zusammensetzung.

---

[1] Ann. Ch. d. Pharm. 181, S. 23.

0·3538 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·1588 Grm. schwefelsauren Kaliums.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_3Br(KSO_3)_2$
K.....	20·12	19·82

Zur quantitativen Brombestimmung fehlte es mir an Material, doch war qualitativ ein bedeutender Bromgehalt nachweisbar. Ich führe dies an, weil die Zahlen für das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure und der Monobrombenzoldisulfosäure in Bezug auf den Gehalt an Kalium mit einander fast übereinstimmen.

Die Bildung einer höher bromirten Verbindung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Monobrombenzol in höherer Temperatur, liess nur zwei Erklärungen zu. Es konnten nämlich entweder 2 Moleküle Monobrombenzolsulfosäure unter Bildung von Dibrombenzolsulfosäure und Benzolsulfosäure im Sinne der Gleichung

$$2C_6H_4Br(HSO_3) = C_6H_3Br_2(HSO_3) + C_6H_5(HSO_3)$$

auf einander einwirken oder es konnte ein Molekül vollkommen oxydirt werden, während das Brom in statu nascendi auf ein zweites Molekül Monobrombenzolsulfosäure reagirte. Erstere Annahme schien ausgeschlossen, weil mir sonst wohl kaum die gebildete Benzolsulfosäure hätte entgehen können. Um nun aber in Bezug auf die Deutung des Vorganges ganz sicher zu gehen und andererseits mich von der Erweiterung, deren die Reaction fähig ist, zu überzeugen, habe ich noch das Paradi- und das symmetrische Tribrombenzol in den Kreis meiner Untersuchung gezogen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Paradibrombenzol.

Die Reaction geht hier viel glatter vor sich, man erhält nur geringe Mengen unveränderten Bibrombenzols zurück, und gebromte Sulfosäuren finden sich, wahrscheinlich ihrer leichten

Zersetzbarkeit wegen,[1] im Endproducte gar nicht vor. Trägt man nach 6—7 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler das Gemisch in Wasser, so scheidet sich eine nur schwach röthlich braun gefärbte feste Masse aus und die überstehende Flüssigkeit zeigt fast dieselbe Farbe. Die ausgeschiedene Substanz wurde dann destillirt und aus Alkohol, Chloroform und Eisessig fractionirt krystallisirt. Chloroform wurde zur Reindarstellung der in Alkohol zu schwer löslichen Fractionen angewandt, während Eisessig die Reinigung desjenigen Theiles bewerkstelligen sollte, der sich in Alkohol zu leicht löste. Ich erhielt folgende constant schmelzende Fractionen.

Eine bei 136—138 (uncorr.) schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz, die sich als Tetrabrombenzol erwies.

I. 0·3493 Grm. Substanz gaben 0·2295 Grm. Kohlensäure und 0·0185 Grm. Wasser.

II. 0·3621 Grm. Substanz gaben 0·6988 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_6H_2Br_4$
	I.	II.	
C	17·89	—	18·27
H	0·59	—	0·50
Br	—	81·49	81·21

Die selbst in warmem Alkohol nur sehr lösliche Fraction wurde aus Chloroform umkrystallisirt, schmolz constant bei 306—308° (uncorr.) und erwies sich als Hexabrombenzol.

I. 0·3204 Grm. Substanz gaben 0·1552 Grm. Kohlensäure und 0·0075 Grm. Wasser.

II. 0·3532 Grm. Substanz gaben 0·7203 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		C_6Br_6
	I.	II.	
C	13·20	—	13·04
H	0·26	—	—
Br	—	86·69	86·95

[1] Für die Pentabrombenzolsulfosäure ist (Berl. Ber. 1876, 479) direct beobachtet worden, dass sie bei 180—200° unter Entwicklung von SO_2 ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat (Pentabrombenzol?) liefert.

Eine dritte Fraction erhielt ich endlich, welche alle Eigenschaften eines Gemisches zeigte, den Schmelzpunkt 80—87° besass, die ich aber wegen ihrer sehr geringen Quantität weder durch Alkohol, noch durch Eisessig und Chloroform in die Componenten zerlegen konnte. Die Brombestimmung (79·64%) zeigte aber, dass jedenfalls Körper vorlagen, die einen grösseren Bromgehalt besitzen als das Ausgangsmateriale, da die Anwesenheit von Hexabrombenzol so ziemlich ausgeschlossen ist.

Die Wässer wurden mit Bleioxyd neutralisirt, wobei sich nur Spuren eines löslichen Bleisalzes bildeten. Durch Kochen der unlöslichen Bleisalze mit Schwefelsäure habe ich mich überzeugen können, dass dieselben fast ausschliesslich Bleisulfat enthielten.

Was die Quantität der Reactionsproducte betrifft, so entsteht hauptsächlich Tetrabrombenzol, während vom Hexabrombenzol bei 25 Grm. Dibrombenzol nur so viel erhalten wurde, als zur Analyse nöthig war. Dabei ist zu bemerken, dass die Reindarstellung des Hexabrombenzols ohne namhaften Verlust vor sich gehen kann. Bemerkenswerth ist noch, dass das Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkte 138° (1, 2, 4, 5) zum Paradibrombenzol vollkommen symmetrisch ist.

Sieht man von der Bildung bromirter Benzolsulfosäuren ab, so verläuft die Reaction analog wie beim Monobrombenzol. Auch hier bilden sich höher bromirte Producte, ohne dass Benzolsulfosäure auftreten würde. Es liessen sich vielmehr in den abströmenden Gasen namhafte Mengen Kohlensäure nachweisen, so dass hier zweifellos ein Theil des Benzols oxydirt wurde.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrombenzol. (1, 3, 5.)

Die Reaction verläuft in ähnlicher Weise wie die oben beschriebenen und ist schon in 4—5 Stunden beendet; als Hauptproduct wird Hexabrombenzol neben geringen Mengen anderer bromhaltiger Körper gebildet. Es liesse sich möglicherweise in vielen Fällen diese Reaction zur Gewinnung des Hexabrombenzols mit Erfolg anwenden, da die Reindarstellung desselben sehr einfach und bequem ist. Das Reactionsproduct 2—3 Mal mit

kochendem Alkohol ausgezogen zeigt schon den Schmelzpunkt 305—307° (uncor.) und ist ganz reines Hexabrombenzol, wie die Analyse des so erhaltenen Productes zeigt.

I. 0·3938 Grm. Substanz gaben 0·1864 Grm. Kohlensäure und 0·0070 Grm. Wasser.
II. 0·4302 Grm. Substanz gaben 0·8789 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		C_6Br_6
	I.	II.	
C	12·90	—	13·04
H	0.19	—	—
Br	—	86·93	86·95

Bei den Nebenproducten habe ich mich darauf beschränkt, zu constatiren, dass sie mehr Brom enthalten als dem Tribrombenzol entspricht.

Auch hier bildet sich keine Benzolsulfosäure, während die Kohlensäure in den abströmenden Gasen sehr leicht nachgewiesen werden konnte. Der Nachweis von Kohlenoxyd konnte mir weder hier noch beim Dibrombenzol gelingen.

Lässt man die Schwefelsäure länger einwirken, so wird auch das Hexabrombenzol unter Entwicklung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Bromwasserstoff zersetzt und es wird daher die Ausbeute an Hexabrombenzol geringer. Bei einer Reactionsdauer von vier Stunden erhielt ich aus 15 Grm. Tribrombenzol 8·5 Grm. Hexabrombenzol, während 13·1 Grm. hätten erhalten werden sollen, wenn sich gar keine Nebenproducte bilden würden, und ausserdem das gebildete Hexabrombenzol von der Schwefelsäure vollkommen unangegriffen bliebe.

Es sei noch besonders hervorgehoben, dass in allen soeben beschriebenen Fällen durchaus keine Verkohlung eintrat, wie sie sonst nicht selten bei Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Substanzen in höherer Temperatur beobachtet wird. Bei einem directen Versuche mit Tribrombenzol wurde die Flüssigkeit ursprünglich braun, ging dann ins weinrothe über, war schliesslich

nach 12-stündigem Erhitzen ganz farblos und enthielt in diesem Stadium nur noch Schwefelsäure.

Schliesslich erwähne ich noch, dass die Schwefelsäure auf Tribromphenol ganz ähnlich und nur ungleich stärker reagirt. Nach vier Stunden war die Flüssigkeit ganz hellroth und beim Eintragen in Wasser schieden sich nur Spuren eines braunrothen amorphen Körpers aus, während in der Lösung keine organische Substanz nachweisbar war. Langsamer und unter Bildung einer grösseren Menge brauner amorpher Massen reagirt die Schwefelsäure auf das Tribrommesitylen.

Über krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen.

Von **Joh. Bapt. Heindl.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Auf Anrathen meines hochverehrten Lehrers des Herrn Professors A. Lieben unternahm ich es, die Entstehung und Zusammensetzung der Alkoholate des Chlorcalciums näher zu untersuchen.

Im Jahre 1828 erhielt Graham[1] durch Einwirkung von wasserfreiem Alkohol auf wasserfreie Chloride Verbindungen, die er „Alcoats" benannte, und deren Constitution er dahin auffasste, dass der Alkohol darin die Stelle von Krystallwasser einnehme.

Unter den von ihm beschriebenen Verbindungen befindet sich eine Chlorcalciumverbindung, welcher er auf Grund der vorgenommenen Chlorcalciumbestimmung die Formel $2CaCl_2 + 7C_2H_6O$ beilegt.

Sonderbarerweise wurde längere Zeit hindurch dieser sehr interessanten Entdeckung von den Chemikern wenig Aufmerksamkeit zugewendet, und mochten wohl die Schwierigkeiten, die die Darstellung reiner Alkoholate bietet, Ursache sein, dass die Existenz derselben sogar von Einbrodt[2] in Zweifel gezogen wurde, obwohl inzwischen auch Kane[3] eine Verbindung $CaCl_2 + 4CH_4O$ beschrieben hatte. Erst im Jahre 1848 wurden durch Chodnew's „Beiträge zur Kenntniss der Alkoholate"[4] Einbrodt's Zweifel als unberechtigt erklärt, und gibt der Verfasser dieser Abhandlung bekannt, dass er ein Alkoholat von der Zu-

---

[1] The philosoph. Mag. and Ann. IV. 265, 331 auch Pogg. XV 150.

[2] Ann. d. Chem. und Pharm. LXV, p. 115.

[3] Ann. d. Chem. und Pharm. XIX, p. 168.

[4] Petersburg Acad. Bull. VIII, p. 150.

sammensetzung $CaCl_2 + 4C_2H_6O$ erhalten habe, und dass möglicherweise ein Alkoholat von der Zusammensetzung $3CaCl_2 + 4C_2H_6O + 2H_2O$ bestehe.

Von dieser Zeit wurden die Ansichten Graham's durch die Resultate der Arbeiten von Robiquet[1] ($SnCl_4 + 2C_2H_6O$), Demarcay[2] ($TiCl_4 + C_2H_6O$), Schützenberger[3] ($PtCl_4 + 2C_2H_6O$), Williams[4] ($SbCl_5 + CH_4O$ und $SbCl_5 + C_2H_6O$), Simon[5] ($LiCl + 3CH_4O$, $LiCl + 4C_2H_6O$, $MgCl_2 + 6CH_4O$ und $MgCl_2 + 6C_2H_6O$), Bauer und Klein[6] ($SnCl_4 + 2C_5H_{12}O$), Linnemann[7] ($CaCl_2 +$ Isopropylalkohol), Johnson[8] ($CaCl_2 +$ Amylalkohol), welche sich jedoch zumeist auf andere Chloride als Chlorcalcium beziehen, wiederholt bestätiget.

Da die Angaben Graham's, Kane's und Chodnew's rücksichtlich der Alkoholate des Chlorcalciums nicht übereinstimmten, schien eine neuerliche Untersuchung wünschenswerth.

Bevor ich zur Darlegung meiner Versuche und deren Resultate übergehe, will ich noch betreffs der bei der Darstellung der Chlorcalcium-Alkoholverbindungen einzuhaltenden Vorsichtsmassregeln bemerken, dass sie genau dieselben sind, die Herr Professor A. Lieben in seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung „Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren“[9] pag. 920, sub 1, 2, 3 angibt, und wiederhole nur kurz, dass auch von diesen Verbindungen gilt:

1. dass die Berührung der Verbindungen mit der Atmosphäre möglichst vermieden werden muss, daher ein Abpressen zwischen Filtrirpapier durchaus unzulässig erscheint,

2. dass das Waschen der Krystalle mit demjenigen absoluten Alkohol, welcher einen Bestandtheil der Verbindung bildet, zweckmässig ist;

---

[1] Jahresber. 1854, 560.
[2] Berl. Ber. VIII, p. 750.
[3] Jahresber. 1870, 388.
[4] Jahresber. 1876, 331.
[5] Journ. f. pract. Chem. Neue Folge 20, p. 371.
[6] Ann. d. Chem. und Pharm. CXLVII, p. 249,
[7] Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXVI, p. 38.
[8] Journ. f. pract. Chem. 62, p. 264.
[9] Monatshefte f. Chemie 1880, p. 919.

3. dass die Verbindungen durch Liegenlassen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure von anhängendem Alkohol nicht vollkommen befreit werden können, weil sie sich zugleich zersetzen.

Bemerken will ich noch, dass ich bisher nie Verbindungen von Chlorcalcium, Wasser und Alkohol erhielt, die einen constanten Wassergehalt gezeigt hätten.

Versuchsreihe I.

Chemisch reines, geschmolzenes Chlorcalcium wurde, um es von etwaigem Wassergehalte zu befreien, vor jedem Versuche in einem Platintiegel frisch geschmolzen, hierauf in einer Porzellanschale möglichst rasch gepulvert, und noch warm in einen gut verschlossenen Kolben, in dem sich über wasserfreiem Bariumoxyd frisch abdestillirter Äthylalkohol vom specifischen Gewichte 0·793 bei 15° C. befand, eingetragen. Der mit dieser Mischung gefüllte Kolben wurde mit einem Rückflusskühler, der mit seinem oberen Ende in ein Chlorcalciumrohr mündete, verbunden, und durch 24—48 Stunden auf eine dem Siedepunkte des Alkohols nahe liegende Temperatur erwärmt.

In dem Grade als Chlorcalcium gelöst wurde, wurde auch die im Kolben befindliche Flüssigkeit dickflüssiger und zugleich trüb; doch schieden sich beim Erkalten in der Regel keine Krystalle ab. Einmal wurden wohl solche Krystalle erhalten, doch konnte man sie zur Analyse nicht verwenden, weil noch ungelöstes Chlorcalcium, ferner der als Verunreinigung anwesende Kalk beigemischt sein konnte.

Ich liess, sobald das Reactionsgemisch gesättigt zu sein schien, dasselbe im gut verschlossenen Kolben unter einer Exsiccatorglocke sich klären, was in der Regel 8—10 Tage dauerte, goss sodann die klare syrupdicke Flüssigkeit in eine unter einer Exsiccatorglocke über Schwefelsäure aufgestellte Krystallisirschale aus.

Je nach der Concentration der Flüssigkeit schieden sich nun nach längerer oder kürzerer Zeit, in der Regel schon nach Ablauf von 3—6 Stunden, am Rande der Flüssigkeit fächerartig gruppirt, feingestreifte, durchsichtige Kryställchen aus. Nach Ablauf längerer Zeit setzte sich die Krystallisation über die Oberfläche der Flüssig-

keit fort, und bildete sich auf derselben eine Decke, zusammengesetzt aus grösseren und kleineren sechsseitigen, feingestreiften Tafeln, die das weitere Abdunsten der Flüssigkeit wesentlich beeinträchtigte, wesshalb sie stets möglichst rasch mit einem Glasstabe zerstört wurde, worauf sich die einzelnen Krystallplättchen zu Boden setzten. Sobald die aus der Flüssigkeit herausragenden Krystalle anfingen weiss zu werden, wurde die ganze Krystallmasse in ein birnförmiges Absaugegefäss, wie solches in der bereits citirten Abhandlung des Herrn Professors A. Lieben, pag. 926, genauer beschrieben ist, gebracht; dieses war mit seinem unter dem Glashahne befindlichen Ende in einen doppelt gebohrten Kork eingefügt, der ein Pulverglas verschloss, und mittelst seiner zweiten Bohrung mit einem U-Rohre, das mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstückchen enthielt, und weiterhin mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt war.

Die Mutterlauge wurde nun mit Hilfe der Luftpumpe abgesaugt, eine geringe Menge wasserfreien Alkohols zum Waschen aufgegossen und langsam durch die Krystallmasse durchgesogen. Dabei lösten sich mir, da ich diese Versuche bei einer Temperatur von ungefähr 15—18° R. ausführte, stets erhebliche Mengen der Krystalle, wesshalb ich stets trachten musste, das völlige Waschen der Krystalle mit möglichst wenig Alkohol zu bewerkstelligen. Die auf diese Art von der Mutterlauge befreiten Krystalle wurden hierauf möglichst rasch auf eine vorher gut getrocknete poröse Thonplatte, die über Schwefelsäure oder, wie sich in der Folge zeigte, besser über frisch geschmolzenem Chlorcalcium unter einer Glocke sich befand, ausgeleert, auf derselben ausgebreitet, und 2—6 Tage liegen gelassen. Wie lange die Krystalle auf der Thonplatte zu liegen haben, ist zum grossen Theile abhängig von ihrer Masse und ihrer Vertheilung auf der Thonplatte; zweckmässig ist es die Krystalle in möglichst dünner Schichte auf derselben aufzutragen, da dadurch einer Zersetzung der oberen Krystallschichten, während die unteren noch feucht sind, am besten vorgebeugt wird, und ein Trocknen der Krystalle in möglichst kurzer Zeit (24—48) Stunden erreicht wird.

Wenn Schwefelsäure als Trockenmittel angewendet wurde, stellte es sich als schwierig heraus, ein homogenes Product zu erhalten, weil die oberste Schichte schon verwittert, während die

untere noch feucht ist; es ist daher zweckmässiger Chlorcalcium anzuwenden, und kann unter Umständen vortheilhaft sein, die Krystalle durch ein darüber gestülptes grosses Uhrglas vor zu rascher oberflächlicher Verwitterung zu schützen.

Die auf diese Art getrockneten Krystallmassen wurden hierauf mittelst Glanzpapier, auf das sie von der Thonplatte geschüttet wurden, möglichst rasch in ein Pulverglas gebracht, das gut verschlossen in einem Exsiccator aufbewahrt wurde.

Zwei auf diese Art dargestellte Partien lieferten bei der Analyse folgende Resultate:

Partie *A*.

0·4635 Grm. Krystalle lieferten 0·2503 Grm. $CaSO_4$.

0·4680 Grm. derselben Substanz gaben 0·5357 Grm. AgCl.

0·7812 Grm. derselben Substanz lieferten 0·5168 Grm. Wasser und 0·838 Grm. Kohlensäure.

0·7205 Grm. lieferten 0·4625 Grm. Wasser und 0·7615 Grm. Kohlensäure.

0·5367 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3553 Grm. Wasser und 0·554 Grm. Kohlensäure.

0·550 Grm. lieferten 0·369 Wasser und 0·5818 Grm. Kohlensäure.

Wenn man die gefundenen Zahlen auf eine Formel rechnet, so passen sie wohl am besten auf die folgende:

$$CaCl_2 + 3C_2H_6O$$

	Berechnet	Gefunden			
Ca.....	16·06	15·88	—	—	—
Cl	28·51	28·31	—	—	—
C.....	28·91	29·24	28·82	28·15	28·85
H	7·22	7·35	7·13	7·35	7·46
O	19·30	—	—	—	—
	100·00				

Partie *B*.

Diese wurde dazu benützt, um den Einfluss kennen zu lernen, den ein längeres Liegen der Krystalle auf der Thonplatte über Chlorcalcium äussert. Zu diesem Zwecke wurden kleine Partien

der Krystalle nach zweitägigem, nach achttägigem, nach sechzehntägigem und nach neunundzwanzigtägigem Liegen von der Thonplatte genommen und analysirt; dabei war freilich bei jedem Abheben der Glocke die Möglichkeit gegeben, dass Feuchtigkeit aus der Atmosphäre zutreten konnte. Während der ersten zwei Tage waren die Krystalle auf der Thonplatte mit einem Uhrglase bedeckt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

α. Nach zweitägigem Liegen:

0·3053 Grm. Krystalle gaben 0·166 Grm. $CaSO_4$.

0·533 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3565 Grm. Wasser und 0·5690 Grm. Kohlensäure.

β. Nach weiterem sechstägigem Liegen:

0·4191 Grm. Krystalle lieferten 0·238 Grm. $CaSO_4$.

0·61 Grm. derselben Substanz gaben 0·4095 Grm. Wasser und 0·6122 Grm. Kohlensäure.

0·4977 derselben Substanz lieferten 0·3147 Grm. Wasser und 0·4938 Grm. Kohlensäure.

γ. Nach weiterem achttägigem Liegen:

0·184 Grm. Krystalle gaben 0·1209 Grm. $CaSO_4$.

0·4727 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3148 Grm. $CaSO_4$.

0·3907 Grm. derselben Substanz lieferten 0·225 Grm. Wasser und 0·3356 Grm. Kohlensäure.

0·43 Grm. derselben Substanz lieferten 0·2385 Grm. Wasser und 0·3672 Grm. Kohlensäure.

δ. Nach weiterem dreizehntägigem Liegen:

0·966 Grm. Krystalle gaben 0·6861 Grm. $CaSO_4$.

0·3241 Grm. derselben Substanz lieferten 0·1505 Grm. Wasser und 0·1725 Grm. Kohlensäure.

Berechnet man aus dem Calcium den Chlorcalciumgehalt, und aus dem Kohlenstoff den Alkoholgehalt, so ergibt sich in 100 Theilen:

	$CaCl_2+3C_2H_6O$	Gefunden			
		α	β	γ	δ
Chlorcalcium	44·577	44·372	46·342	54·001	57·521
Alkohol	55·423	55·791	52·459	44·744	38·563
Wasser und Fehler ...	—	—	1·199	1·255	3·916
	100·000		100·000	100·000	100·000

Diese Zahlen sprechen deutlich dafür, dass Chlorcalcium, als Trockenmittel angewandt, langsam zersetzend auf die Alkoholate einwirkt.

Was das Steigen des Wassergehaltes betrifft, schreibe ich selbes der durch das wiederholte Öffnen der Glocke herbeigeführten Berührung mit der Atmosphäre zu.

Ich versuchte nun, statt durch Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure, auch auf dem Wege zu Krystallen von Chlorcalciumalkoholat zu gelangen, dass ich die trübe, in der Hitze bereitete Lösung filtrirte und dann erkalten liess. Unmittelbar wurden dadurch wohl keine Krystalle erhalten, allein, wenn man die filtrirte Flüssigkeit in der zu beschreibenden Weise weiter concentrirte, so erhielt man eine reichliche Krystallausscheidung, die nur noch gewaschen, und vom überschüssigen Alkohol befreit zu werden brauchte, um zur Analyse geeignet zu sein.

Versuchsreihe II.

Ich wendete bei diesen Versuchen das Verhältniss von einem Theil Chlorcalcium auf drei Theile Alkohol an, und digerirte am Rückflusskühler durch 24—36 Stunden bei einer dem Siedepunkte des betreffenden Alkohols naheliegenden Temperatur.

Der Kolben wurde dann mittelst eines doppelt gebohrten Pfropfens einerseits, mit dem in ein Chlorcalciumrohr mündenden Kühler, anderseits mit einem gläsernen Heberrohr in Verbindung gesetzt, welches mit seinem längeren Schenkel bis nahe an den Boden des Kolbens eingesenkt war, und mit dem kürzeren Schenkel durch ein T-Rohr gehend in den oberen Theil des Filtrirapparates mündete.

Letzterer bestand aus zwei auf einander gut aufgeschliffenen Trichtern, die noch durch ein Kautschukband fest aufeinander gepresst wurden. Der kurz abgesprengte Hals des oberen Trichters war mit dem erwähnten T-Rohre, welches seitlich mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, luftdicht verbunden, während der untere Trichter von einem Ölbadtrichter umgeben war, und mit seinem Halse in die eine Bohrung eines doppelt gebohrten Pfropfens eingepasst war, der ein Pulverglas verschloss. In die zweite Bohrung war das obere Ende eines Kühlers eingefügt, der

mit seinem unteren Ende in einen Kolben mündete, welcher mit einer Schwefelsäurewaschflasche und weiterhin mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung stand. In dem unteren Trichter des Filtrirapparates war ein doppeltes Filter eingelegt, welches durch einen fein siebartig durchlöcherten Platinconus vor dem Durchreissen geschützt war.

Waren nun alle Theile des Apparates miteinander luftdicht verbunden, so wurde das obenerwähnte an dem T-Rohr angebrachte Chlorcalciumrohr an seinem ausgezogenen Ende zugeschmolzen, der untere Trichter durch Heizen des Ölbadtrichters bis zur entsprechenden Temperatur gebracht, und nun die Luftpumpe in Action gesetzt. Dadurch wurde die heisse Lösung mittelst des Hebers aus dem Kolben in den Trichter gezogen; wenn das Filter voll war, wurde die Spitze des Chlorcalciumrohres abgebrochen, und dadurch der Luft Zutritt in den Trichter gestattet. War dann die dickliche Lösung durchfiltrirt, so wurde das Chlorcalciumrohr neuerdings zugeschmolzen, und der Trichter abermals mit Flüssigkeit aus dem Kolben gefüllt.

Das Filtrat wurde durch gelindes Erwärmen in dem Pulverglase selbst, in welchem es sich ansammelte, weiter concentrirt bis Krystallausscheidung eintrat; dann wurde das Pulverglas rasch verschlossen und im Exsiccator aufbewahrt. Nach 12—14 Stunden hatten sich die Krystalle stets reichlich ausgeschieden. In dieser Weise wurden Verbindungen von Chlorcalcium mit Äthylalkohol, mit Isobutylalkohol und mit Gährungsamylalkohol dargestellt, die dann in ähnlicher Weise, wie bei Versuchsreihe I angegeben, mit dem dazu gehörigen Alkohol gewaschen und auf der Thonplatte über Chlorcalcium abgesaugt wurden. Die Mutterlauge der Isobutylalkoholverbindung war verhältnissmässig dünnflüssig.

Äthylalkoholverbindung.

Dieselbe bestand aus prismatischen, durchscheinenden, mattglänzenden Krystallgruppen, die sich fettig anfühlten und an der Luft rasch zerflossen. Von dieser Verbindung wurde eine grössere Partie dargestellt, deren Hauptmasse durch viertägiges Liegen auf der Thonplatte über Chlorcalcium getrocknet, hierauf in ein gut schliessendes Pulverglas und in den Exsiccator gebracht wurde.

Die Analysen dieses Theiles der Partie gaben folgendes Resultat:

0·4955 Grm. Krystalle lieferten 0·2709 Grm. $CaSO_4$.

0·3204 Grm. lieferten 0·1738 Grm. $CaSO_4$.

0·5232 Grm. derselben Substanz gaben 0·6025 Grm. AgCl.

0·4723 Grm. gaben 0·5423 Grm. AgCl.

0·529 Grm. derselben Substanz lieferten 0·3435 Grm. Wasser und 0·552 Grm. Kohlensäure.

0·5414 Grm. dieser Krystalle lieferten 0·3557 Grm. Wasser und 0·5753 Grm. Kohlensäure.

Ein kleiner Theil der obigen Partie wurde in sehr dünner Schichte auf eine Thonplatte aufgetragen und schon nach neunzehnstündigem Liegen auf derselben analysirt:

0·597 Grm. Krystalle lieferten 0·3188 Grm. $CaSO_4$.

0·1864 Grm. derselben Substanz gaben 0·21 Grm. AgCl.

0·8647 Grm. derselben Krystalle lieferten 0·573 Grm. Wasser und 0·9301 Grm. Kohlensäure.

Übersichtlich zusammengestellt kommen auf 100 Theile der Verbindung:

	Berechnet für $CaCl_2 + 3C_2H_6O$	Gefunden		
		nach 4tägigem Liegen		nach 19stündigem Liegen
Ca . .	16·06	16·09	15·95	15·70
Cl . . .	28·51	28·44	28·40	27·86
H . . .	7·22	7·21	7·30	7·36
C . . .	28·91	28·46	28·98	29·34
O . . .	19·30	—	—	—
	100·00			

Isobutylalkoholverbindung.

Dieselbe stellte weisslich durchscheinende, fettig glänzende Krystallprismen oder Krystallblättchen dar, die nach dreitägigem Liegen auf der Thonplatte über frisch geschmolzenem Chlorcalcium analysirt wurden:

0·3039 Grm. Krystalle lieferten 0·1235 Grm. $CaSO_4$.

0·4109 Grm. lieferten 0·1665 Grm. $CaSO_4$.

0·1658 Grm. derselben Substanz gaben 0·1425 Grm. AgCl.

0·1977 Grm. gaben 0·1690 Grm. AgCl.

0·4185 Grm. dieser Krystalle lieferten 0·3427 Grm. Wasser und 0·6583 Grm. Kohlensäure.

0·4873 Grm. lieferten 0·7686 Grm. Kohlensäure.

Stellt man nun die gefundenen Percentzahlen mit den für die Formel $CaCl_2 + 3C_4H_{10}O$ berechneten zusammen, so hat man:

	Berechnet	Gefunden	
Ca	12·012	11·95	11·91
Cl	21·32	21·26	21·14
H	9·009	9·098	—
C	43·243	42·89	43·014
O	14·416	—	—
	100·000		

Gährungsamylalkoholverbindung.

Johnson gibt an, eine solche Verbindung erhalten zu haben, hat jedoch keine Analyse derselben ausgeführt. Ich erhielt sie in Form von wenig compacten Krystallgruppen vorwiegend Büscheln von länglichen, nadelförmigen Krystallen, welche von einer sehr zähflüssigen Mutterlauge umgeben waren. Die Thonplatte, auf der die gewaschenen Krystalle ausgebreitet wurden, lag diesmal über Schwefelsäure statt über Chlorcalcium.

Die Krystalle wurden nach fünftägigem Liegen analysirt, und nach weiterem achttägigem Liegen nochmals der Analyse unterworfen, um eine etwaige Veränderung zu constatiren.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

Nach fünftägigem Liegen über Schwefelsäure auf der Thonplatte:

0·345 Grm. Krystalle lieferten 0·1215 Grm. $CaSO_4$.

0·6737 Grm. lieferten 0·2389 Grm. $CaSO_4$.

0·4702 Grm. derselben Substanz gaben 0·3501 Grm. AgCl.

0·5455 Grm. gaben 0·4035 Grm. AgCl.

0·3402 Grm. derselben Krystalle lieferten 0·3105 Grm. Wasser und 0·6020 Grm. Kohlensäure.

0·2951 Grm. lieferten 0·2641 Grm. Wasser und 0·521 Grm. Kohlensäure.

Nach dreizehntägigem Liegen über Schwefelsäure auf der Thonplatte:

0·6271 Grm. Krystalle lieferten 0·2375 Grm. $CaSO_4$.

0·3943 Grm. lieferten 0·341 Grm. Wasser und 0·681 Grm. Kohlensäure.

Vergleicht man die erhaltenen Zahlen mit den für die Formel $CaCl_2 + 3C_5H_{12}O$ berechneten, so ergibt sich auch hier zur Evidenz, dass der dargestellten Verbindung die obige Formel zukommt.

	Berechnet	Gefunden		
		nach 5tägigem Liegen		nach 13tägigem Liegen
Ca ..	10·66	10·35	10·42	11·13
Cl...	18·93	18·29	18·41	—
H...	9·6	10·13	9·94	9·32
C ...	48·0	48·25	48·14	47·10
O...	12·81	—	—	—
	100·00			

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, ist durch die dreizehntägige Aufbewahrung über Schwefelsäure bereits theilweise Zersetzung eingetreten.

Aus den vorstehenden Resultaten ergibt sich, wie ich glaube, mit Sicherheit, dass die beschriebenen krystallinischen Verbindungen den Formeln

$$CaCl_2 + 3C_2H_6O$$
$$CaCl_2 + 3C_4H_{10}O$$
$$CaCl_2 + 3C_5H_{12}O$$

entsprechen.

Ob aus diesen Verbindungen etwa durch Feuchtigkeitszutritt bestimmte, zugleich Wasser und Alkohol enthaltende Verbindungen entstehen können, muss ich dahingestellt sein lassen. Mit den Resultaten von Graham, Kane und Chodnew stimmen die meinigen allerdings nicht überein; indess muss bemerkt werden, dass die genannten Forscher, die von ihnen erhaltenen Verbindungen durch Auspressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreiten, eine Methode, die nur schwer zu genauen Resultaten führen kann. Auch haben sich Graham und Kane damit begnügt, durch Glühen der ausgepressten Verbindung den Chlorcalciumgehalt zu bestimmen. Sie mussten daher, wenn ihr Product Feuchtigkeit angezogen hatte, zu wenig Chlorcalcium finden.

Übrigens habe ich die von Kane beschriebene Methylalkoholverbindung des Chlorcalciums nicht untersucht. Was Chodnew's Analyse des Chlorcalciumalkoholates, dem er die Formel $CaCl_2 + 4C_2H_6O$ beilegt, anbelangt, so bin ich vorläufig nicht in der Lage, die Ursache der Abweichung seiner Analyse von den meinigen zu erklären.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor A. Lieben, der mir den Impuls zu dieser Arbeit gegeben, und ausserdem mir seinen gütigen Rath und freundlichen Beistand stets in zuvorkommendster Weise zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Wir haben in einer Mittheilung über Resorcinfarbstoffe angekündigt, dass wir uns mit der systematischen Prüfung der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenoläther beschäftigen und haben nun zuerst die Untersuchung der Pyrogallussäureäther zu Ende gebracht. Unsere Erwartung, den beschriebenen Resorcinfarbstoffen ähnliche Producte zu erhalten, hat sich nicht bestätigt; wir erhielten bloss einige schön krystallisirende Nitroproducte und einen einzigen Farbstoff, welcher jedoch stickstofffrei ist.

Zur Trennung der Pyrogallussäureäthyläther haben wir einen andern Weg eingeschlagen als Hofmann, nach dessen Vorschrift[1] Pyrogallussäuremono- und -diäthyläther durch Behandlung mit unzureichenden Mengen Natronlauge zu scheiden wären. Dieses Verfahren ist sehr umständlich, zudem ist die alkalische Lösung des Monoäthers sehr luftempfindlich und schwärzt sich fast so rasch wie alkalische Pyrogallussäurelösung.

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass die Trennung der Aether um so leichter gelingt, je weniger fremde Bestandtheile dem Gemische beigemengt sind und uns daher bemüht, die bei der Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali auf Pyrogallussäure nebenbei entstehenden humösen und harzartigen Producte vorerst zu entfernen.

Zu diesem Behufe versetzten wir den Flascheninhalt mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und schüttelten nach

---

[1] Berl. Ber. XI. 797.

Zusatz von viel Wasser mit Äther aus. Der Äther wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben, so lange noch reichliche Oeltropfen übergingen.

Das farblose Destillat enthält den gesammten Triäthyläther, viel Diäthyl- und sehr wenig Monoäthyläther. Man sammelt das Uebergegangene am besten durch Ausschütteln mit Äther, vertreibt den letzteren und destillirt den Rückstand ab, jedoch ohne zu fractioniren (A).

In der Retorte finden sich nach dem Abtreiben mit Wasserdampf zwei Schichten. Eine gelbe, wässerige, welche viel Pyrogallussäureäther gelöst enthält und ein schweres, braunes Oel. Man schüttelt den ganzen Retorteninhalt mit Äther aus und erhält nach dem Abdestilliren des letzteren einen zähen Rückstand, welcher sehr viel Diäthyläther, die Hauptmenge des Monoäthyläthers und verharzte Substanzen enthält. Man extrahirt ihn so oft mit siedendem Benzol, als er noch viel Lösliches abgibt und trennt so den grösseren Theil des Äthergemisches von dem Harze. Dann erst unterwirft man den pechartigen Rückstand der trockenen Destillation, wobei er noch eine ansehnliche Menge Pyrogallussäureäther gibt (B).

Die Benzolauszüge werden vereinigt, man kocht das Lösungsmittel ab und destillirt den öligen Rückstand (C).

Die Trennung des Mono- und Diäthyläthers gelingt sehr schwer, so lange sie noch ein flüssiges Gemenge darstellen. Nach mehrtägigem Stehen setzen aber alle drei Fractionen (A, B und C) reichliche Krystallmengen ab, welche ausschliesslich aus Mono- und Diäthyläther bestehen, jedoch keinen Triäthyläther erhalten. Man trennt die Krystallisationen von den öligen Mutterlaugen durch Absaugen und vereinigt sie zur weiteren Behandlung. Die Mutterlaugen von B und C enthalten nur Mono- und Diäthyläther, sie können ebenfalls vereinigt werden und geben bei längerem Stehen oder endlich bei der neuerlichen Destillation stets neue feste Ausscheidungen, welche mit den früher erhaltenen vereinigt werden.

Die Mutterlaugen von A werden hingegen gesondert behandelt, weil sie den Triäthyläther enthalten. Man gewinnt ihn genau nach der Vorschrift Hofmann's durch Ausschütteln mit

Kalilauge, Destillation des Ungelösten und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in einer Kältemischung.

Die Kalilauge nimmt dabei wieder Mono- und Diäthyläther auf. Man entzieht ihr das Gelöste nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Äther, verjagt den letzteren, destillirt den Rückstand und vereinigt das Übergegangene mit B und C.

Zur Trennung des Mono- und Diäthyläthers benützt man ihre ausserordentlich verschiedene Löslichkeit in Benzol und sehr verdünntem Alkohol.

Der Pyrogallussäuremonoäthyläther ist in kaltem Benzol sehr schwer löslich, wird dagegen von verdünntem Alkohol leicht aufgenommen.

Der Diäthyläther ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in verdünntem kalten Alkohol.

Man digerirt das Gemenge der beiden Körper mit kaltem Benzol, saugt den Rückstand ab und krystallisirt ihn aus heissem Benzol um. Er stellt reinen Monoäthyläther dar.

Aus dem Auszug wird das Benzol vertrieben und der Rückstand aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält lange feine, rein weisse Nadeln des Diäthyläthers. Die Mutterlaugen enthalten noch etwas Monoäther. Man gewinnt ihn durch Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisiren aus Benzol.

Pyrogallussäuremonoäthyläther. Aus dem Pyrogallussäuremonoäthyläther konnten wir nur Ein gut charakterisirtes Reactionsproduct gewinnen, einen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Mononitropyrogallussäuremonoäthyläther.

Zu seiner Gewinnung wurde die ätherische Flüssigkeit, in welcher der Monoäthyläther in bekannter Weise mit dem Weselsky'schen Reagens behandelt worden war, erst durch Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit und dann mit Kalilösung ausgeschüttelt. Die kalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt, dann mit Äther behandelt und das Extrahirte wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die Auszüge gaben beim Erkalten reichliche Ausscheidungen dunkler Krystalle,

welche durch Umkrystallisiren und Kochen mit Thierkohle gereinigt wurden.

Sie stellen ein Hydrat des Nitroäthers von der Formel $C_6H_2 . NO_2(OH)_2 . OC_2H_5 + H_2O$ dar, wie sich aus den folgenden Analysen ergibt.

Der Wasserverlust bei 100° C. betrug:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_5 + H_2O$
H_2O	8·55	8·29

Für die getrocknete Substanz wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_5$
C	48·11	48·24
H	4·62	4·52
N	7.77	7·04
O	—	40·20

Dieser Körper besteht aus gelben Blättern vom schönsten Goldglanz oder aus flachen Nadeln, die dann neben goldglänzenden Flächen auch solche mit stahlblauem Reflexe zeigen.

Sie verlieren schon beim Stehen über Schwefelsäure ihr Krystallwasser, werden matt und nehmen eine rehbraune Farbe an. Der Schmelzpunkt der entwässerten Substanz liegt bei 139°.

Der Nitropyrogallussäuremonoäthyläther ist bei vorsichtigem Erwärmen destillirbar, er löst sich in Alkalien mit schön rother Farbe auf.

Pyrogallussäurediäthyläther. Eine ätherische, mit dem Weselsky'schen Reagens versetzte Lösung des Diäthyläthers scheidet nach mehrstündigem Stehen lange, biegsame, dunkle Nadeln aus. Man filtrirt sie ab und wäscht sie mit entwässertem Äther. Die Mutterlauge enthält ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Nitroproduct, welches wie gewöhnlich durch Ausschütteln mit Kalilauge, Ansäuern und neuerliche Extraction mit Äther gewonnen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Äthylcedriret. Die erst erwähnten Nadeln haben unmittelbar nach dem Waschen mit Äther eine schöne Purpurfarbe ohne

metallischen Reflex. Beim Liegen an der Luft werden sie dunkel und nehmen einen stahlblauen Schein an. In diesem Zustande sind sie ziemlich haltbar und lassen sich unter der Luftpumpe trocknen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_9$
C	56·63	56·73	56·74
H	6·25	6·29	5·91
N	3·72	—	3·31
O	—	—	34·04

Die erst erhaltenen lichten Nadeln sind wahrscheinlich ein Hydrat dieses Körpers.

Er wird durch Wasser sehr rasch zersetzt. Besonders schön verläuft die Reaction, wenn er frisch bereitet, also noch wasserhaltig ist. Dann lösen sich die purpurfarbigen Nadeln sofort zu einer tiefbraunen Lösung auf, die sich im nächsten Augenblicke unter Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages entfärbt. Man kann leicht nachweisen, dass die Flüssigkeit jetzt viel freie Salpetersäure enthält.

Den Niederschlag krystallisirt man aus Weingeist um, beim Erkalten scheiden sich braunrothe Nadeln mit grünem Reflex aus, welche alle Eigenschaften des Hofmann'schen Äthylcedriretes besitzen. In dieser Form ist es wasserhaltig, es wird beim Trocknen oder Umkrystallisiren aus starkem Alkohol lebhaft scharlachroth mit lichtblauem Reflex.

Die oben beschriebenen Krystalle von der empirischen Formel

$$C_{20}H_{25}NO_9$$

sind offenbar eine Salpetersäureverbindung des Äthylcedriretes:

$$C_{20}H_{24}O_6 + HNO_3$$

die schon durch Wasser gespalten wird.

Das Verhalten des freien Äthylcedriretes gegen Salpetersäure bestätigt diese Ansicht. Concentrirte Salpetersäure löst es

nämlich nicht auf, ertheilt ihm aber die Farbe und den blauen Glanz der Salpetersäureverbindung.

Mononitropyrogallussäurediäthyläther. Der aus den Mutterlaugen des salpetersauren Äthylcedriretes gewonnene Nitrodiäthyläther bildet fast weisse Nadeln, welche bei 123° schmelzen und sich in Laugen mit gelber Farbe lösen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2.NO_2.(OC_2H_5)_2.OH$
C	52·15	52·86
H	5·79	5·73
N	6·96	6·17
O	—	35·24

Dieses Nitroproduct ist destillirbar, verflüchtigt sich aber sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Pyrogallussäuretriäthyläther. Von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Triäthyläther hatten wir keine bemerkenswerthen Resultate zu erwarten; da wir aber im Besitze einer grösseren Menge des Äthers waren, so haben wir durch directes Nitriren zwei Derivate desselben hergestellt.

Der Dinitropyrogallussäuretriäthyläther wird erhalten, wenn man eine Lösung des Äthers in Eisessig mit Salpetersäure versetzt, die man auch mit Eisessig verdünnt hat und einige Zeit stehen lässt. Dann giesst man die rothe Flüssigkeit in Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um.

Hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei 73° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$
N	9·84	9.33

Beim Übergiessen des Triäthyläthers oder seines Dinitroderivates mit concentrirter Salpetersäure tritt eine sehr stürmische Reaction ein. Giesst man nach dem Aufhören der Gasentwicklung in Wasser ein, so scheidet sich eine geringe Menge

des Trinitropyrogallussäuretriäthyläthers aus, der grössere Theil der Substanz ist total zerstört worden. Man krystallisirt den Niederschlag aus Weingeist um und erhält dann schwach gelbe Nadeln, die ungefähr bei 93° schmelzen. Ihr Stickstoffgehalt betrug:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$
N	11·80	12·17

Die Schlüsse, welche sich aus der Überführbarkeit des Pyrogallussäurediäthyläthers in Äthylcedriret, also in ein Diphenylderivat ergeben, werden wir an anderer Stelle ziehen.

Über eine neue Azobenzoldisulfosäure.

Von Prof. **J. V. Janovsky,**

an der höheren Staatsgewerbeschule in Reichenberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1881.)

Durch directe Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Azobenzol wurde bislang nur eine Sulfosäure gewonnen, die bekannte Griess'sche Monosulfosäure (P. Griess Lieb. Annal. Bd. 131), deren Stellung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. — Ausser der Monosulfosäure des Azobenzols wurden später noch Disulfosäuren und Tetrasulfosäuren dargestellt, welche aber nicht durch directe Einwirkung von Schwefelsäure, sondern durch Reduction der Sulfonitrobenzole, beziehungsweise Bisulfonitrobenzole erhalten wurden. Es ist klar, dass auf letzterem Wege nur symmetrische Säuren resultiren, welche in beiden Benzolkernen der Azoverbindung je eine Sulfogruppe (in drei möglichen Stellungen) oder je zwei Sulfogruppen enthalten.

Es sei hier bemerkt, dass bezüglich der Nomenclatur der letzten Verbindungen durch Limpricht, Claus u. m. a. irrthümliche Missverständnisse entstanden sind, da die genannten Forscher (wie auch schon Heumann, Berl. Ber. 1880 — 2023 richtig bemerkt) die Substitutionsproducte, die zwei Sulfogruppen enthalten: Mono-, und jene, die vier enthalten: Disulfosäuren nennen, vom halbirten Kern ausgehend. Da nun aber wirklich eine Monosulfosäure, das heisst, eine Säure, die im Molekül eine Sulfogruppe enthält, existirt, so ist es logischer, die Nomenclatur nach der absoluten Anzahl der Sulfogruppen zu wählen.

Die Stellungsfrage der Substitutionsproducte der Azoverbindungen ist immerhin complicirt, da ja von Monosubstitutionsproducten des niedrigsten Gliedes drei Isomere existiren können, von denen bislang nur eines dargestellt ist. Von Disubstitutionsproducten können offenbar zwölf Isomere existiren. Dabei ist

vorerst zu unterscheiden, ob die beiden substituirenden Gruppen (oder Atome) in einem Kern oder in zwei Kernen auftreten. Die Substitutionsproducte der Sulfogruppe der ersten Art wurden noch nicht meines Wissens nach beobachtet. Es sind aber dieselben möglich, und zwar:

1. Derivate, die die Sulfogruppen in der Orthostellung haben. Also, wenn wir den Ort des Stickstoffs mit 1 bezeichnen —: Derivate, die die Sulfogruppen in $2_1 3$ — und $3_1 4$ enthalten, diese Derivate geben bei vollständigem Abbau der Azoverbindungen zu Kohlenwasserstoffen — Orthobisulfobenzole;
2. Derivate, deren Sulfogruppen in der Stellung: (n = 1) — $2_1 6_1$ — $3_1 5_1$ und $2_1 4_1$ sich befinden — dieselben geben Metabisulfobenzol;
3. endlich Derivate, deren Sulfogruppen in der Parastellung stehen, von denen ist nur eins denkbar (n = 1) — $2_1 5_1$.

Also im ganzen sechs Isomere.

Die Sulfosäuren, welche die Sulfogruppen in zwei Kernen, und zwar symmetrisch enthalten, wurden in den letzten Jahren von Limpricht, Mahrenholtz,[1] Moser und Claus,[2] Lahr,[3] H. v. Reiche, O. Jordan u. m. a. dargestellt und untersucht.

Die Stellung derselben ist durch die Synthese gegeben und wurde diese Säure entweder durch Reduction der Nitrosulfoderivate oder durch Oxydation der Amidosulfoderivate gewonnen.

Von diesen Säuren sind drei Isomere möglich — endlich sind noch Isomere denkbar, die die Sulfogruppen in zwei Kernen asymmetrisch enthalten (3).

Die von mir und meinem Assistenten, Herrn O. Weigl, begonnene Arbeit hat den Zweck, einmal die Stellungsfrage der Azobenzolsulfosäuren zu erledigen, wie auch hauptsächlich die directen Substitutionsproducte der Azoverbindungen, die ja mit Ausnahme der Nitroverbindung und einer Bromverbindung fast gar nicht studirt sind, synthetisch zu gewinnen. Vor allem war es

---

1 Berl. Ber. 1878, p. 1046.
2 Ebendaselbst, p. 762.
3 Ebendaselbst, 1880.

mir darum zu thun, die Sulfosäuren darzustellen, welche mehrere Sulfogruppen in einem Kern enthalten.

Durch Behandlung von Azobenzol (ein Theil) mit Pyroschwefelsäure (sechs Theile) bei 135° C. erhält man nach dem Verdünnen mit 4 Vol. Wasser, Krystalle, welche nach mehrmaliger Krystallisation tafelförmig, orangegelb, goldglänzend sind; dieselben sind die von P. Griess beschriebene Monosulfosäure des Azobenzols. Die Identität wurde durch Analysen festgestellt. Der Schmelzpunkt der Säure (mit 3 Krystallwasser) bestimmten wir zu 127° C. Die Ausbeute betrug: 75% der theoretischen. Die Löslichkeit im Wasser von 10° C. ist 1 : 17 Theile Wasser. Die Formel der Säure

$$C_6H_5N = NC_6H_4SO_3H + 3aq.$$

Wenn man das Filtrat von der Monosulfosäure im Wasserbade einengt, dann über Schwefelsäure im Vacuo stehen lässt, so krystallisirt eine zweite Säure in orangerothen, leicht zerfliesslichen Nadeln heraus, die aus wenig Wasser umkrystallisirt rein zu erhalten sind und getrocknet einen Schmelzpunkt von 169° C. besitzen.

Leichter und mit besserer Ausbeute erhält man die Säure, wenn man krystallisirte Pyroschwefelsäure (krystallisirte Säure, wie sie von Stark in Handel gebracht wird) anwendet. Beim Erhitzen mit fünf Theilen derselben auf 150° C. entsteht keine Monosulfosäure, wenn man ca. 30—40 Minuten behandelt. Verdünnt man die Reactionsmasse vorsichtig mit 2—3 Vol. Wasser, so krystallisirt bei längerem Stehen im Vacuo die oben erwähnte Säure heraus, welche abgenutscht und aus Wasser über Schwefelsäure umkrystallisirt, leicht rein erhalten wird.

Die Säure krystallisirt bei langsamem Verdunsten in büschelförmig gruppirten Nadeln, die rhombisch sind und eine Combination von $\infty P \infty$, $\infty \overline{P} \infty$ und $\breve{P} \infty$ darstellen; bei rascherem Krystallisiren erhält man eine strahlige, dunkelorangerothe Masse, die mit intensiver rothgelber Farbe in Wasser löslich ist. Bei längerem Lagern über Schwefelsäure verliert dieselbe Krystallwasser und zerfliesst dann an der Luft nicht mehr.

Die Analyse der bei 120° C. getrockneten Säure ergab:

		Gefunden	Berechnet
0.1546 Subst.	0.0671 SO_3	46.69%	46.78%

Der Wassergehalt hängt von der Krystallisation ab, die frische Säure ergab als Mittel 9.821 Wasser, während die auf 2 Mol. Krystallwasser berechnete 9.527 geben müsste. Im Vacuo getrocknet, hält die Säure noch 6.416% Wasser zurück. (1 Mol. Wasser erfordert 5.00%.) Der Schmelzpunkt getrockneter Säure ist 169° C.

Die Formel ergibt sich zu

$$C_{12}H_8N_2.(SO_3H)^2+2aq.$$

Die Salze dieser Disulfosäure des Azobenzols sind charakteristisch, das Kaliumsalz durch Behandlung der freien Säure mit Kaliumhydroxyd oder Carbonat erhalten, fällt bei nicht zu verdünnter Lösung als krystallinisches Pulver, nach einmaliger Krystallisation aus heissem Wasser erhält man büschelförmige orange Krystalle, die brillanten Glanz besitzen. Auch andere Kaliumsalze fällen die Säure nach längerem Stehen. Die Krystalle sind rhombische Prismen mit einer Pyramide (flach).

Die Analyse der Kaliumverbindung ergab:

Krystallwasser 11.23 berechnet 11.42.

Subst. bei 150° getrocknet:

Kalium 18.24 berechnet 18.65.

Das Kaliumsalz besitzt demnach die Formel:

$$C_{12}H_8(SO_3Ka)^2N_2+3aq.$$

Das Silbersalz erhält man als orangerothen Niederschlag durch doppelten Umsatz, wie auch durch Fällung der freien Säure mit Silbernitrat oder Acetat. — In kochendem Wasser ist das Silbersalz löslich und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln ohne Krystallwasser.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

38.63% Ag statt 38.77.

Das Baryumsalz ist orangegelb, selbst in siedendem Wasser schwer löslich — es krystallisirt nach dem Abkühlen in mikroskopischen kleinen Warzen, die ein strahliges Gefüge besitzen und lebhaft polarisiren.

Leichter löslich ist das Kalk- und Bleisalz der Säure.

Vergleichen wir die Reactionen der Säure mit denen der aus Nitrosulfobenzolen dargestellten symmetrischen Säuren, so finden wir, dass die von uns dargestellte Säure keiner entspricht — eine

vorläufige Untersuchung macht aber auch die assymmetrische Vertheilung derselben in zwei Kernen unwahrscheinlich. Wahrscheinlich ist, dass beide Sulfogruppen in einem Benzolkern sich befinden. Mit der Lösung der Frage sind wir eben beschäftigt.

Bei der Gewinnung der oben beschriebenen Disulfosäure erhält man im Filtrate bei freiwilligem Verdunsten Krystalle einer Sulfosäure, die im Wasser viel schwerer löslich ist — wahrscheinlich ein Isomer der oben beschriebenen.

Erhitzt man Azobenzol mit krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 210°, so tritt plötzlich ein Aufwallen unter theilweiser Verkohlung ein, die Temperatur steigt plötzlich auf 235° C. (bei circa 5 Grm. Azobenzol und 25 Grm. Säure) unter Entbindung von Schwefeldioxyd. Wird die Reactionsmasse mit Wasser ausgekocht, so krystallisirt beim Erkalten eine Substanz, die in monoklinen, brillantglänzenden, wasserhellen Krystallen anschiesst; dieselbe verwittert leicht an der Luft (Wasser 9·87%) und gibt bei der Analyse 48.22% SO_3, woraus sich der Schwefelgehalt von 19·29 berechnet.

Derselbe, wie ihr Verhalten, deuten auf eine Sulfisäure des Azobenzols. Die Mutterlauge dieser Substanz liefert pyramidenförmige Krystalle, welche wegen Mangel an Substanz noch nicht untersucht werden konnten.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir die Einwirkung der Phenole, beziehungsweise ihrer Metallderivate auf Azosulfosäuren (Mono und Di) studirt haben und das nach unseren vorläufigen Versuchen hervorgeht, dass die Sulfogruppe mit aromatischen Oxylresten ersetzbar ist; über diese Producte, wie auch über weitere directe Substitutionsproducte des Azobenzols und der Azotoluole behalte ich mir vor, in einer nächsten Arbeit zu berichten.

Über die Oxydation von Essigsäure-Borneoläther.

Von **Hugo Schrötter.**

(Aus dem Laboratorium des Professors A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1881.)

Nach der so ziemlich allgemein angenommenen Ansicht wird durch Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure und anderer, auf den Campher, die in ihm vorgebildete ringförmige Bindung an der Stelle, wo der Sauerstoff sich befindet, gesprengt, und es entstehen die bekannten Oxydationsproducte wie Campher-säure etc., in denen eine offene Kette angenommen wird. Durch Schützung des Sauerstoffes mittelst einer angelagerten Acetyl-gruppe und durch stark oxydirende Agentien hoffte ich zu Oxy-dationsproducten zu gelangen, in denen die ringförmige Bindung noch erhalten ist, und nur die etwaigen Seitenketten, die ja noch immer von den meisten Chemikern angenommen werden, an-gegriffen würden, hoffte also, falls dem Campher wirklich ein aromatischer Hydrokern zu Grunde liegt, endlich zu Oxycarbon-säuren des Benzols zu gelangen.

Da es bis jetzt noch nicht gelingen konnte einen Acetyl-campher zu erhalten, und auch die Bildung eines solchen der eigenthümlichen Sauerstoffstellung halber wahrscheinlich gar nicht möglich ist, das Borneol hingegen, dem sonst eine gleiche Constitution zukömmt, leicht Äther bildet, entschloss ich mich, zu meinen Versuchen den Essigsäure-Borneoläther zu verwenden.

Das Borneol stellte ich nach der von Baubigny[1] ange-gebenen und von Kachler[2] genau detaillirten und verbesserten Methode dar. Wenn man alle Vorsichtsmassregeln einhält, und auch noch das sich gleich nach der Zersetzung mit Wasser aus-

[1] Zeitschrift für Chemie 1868; 647.

[2] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1878; Juliheft.

scheidende Borneol entfernt, welche Operation nur einen ganz kleinen Verlust verursacht, erhält man eine gute Ausbeute eines vollkommen campherfreien bei 199—200° schmelzenden Borneols, woraus nun der Essigäther dargestellt wurde.

Der Essigsäure-Borneoläther wurde zuerst von Baubigny[1] durch Einwirkung von Essigsäure auf ein Gemenge von Campher- und Borneolnatrium, und neuerer Zeit von Montgolfier[2] durch Behandeln von Borneol mit Essigsäureanhydrid dargestellt, und als eine dicke Flüssigkeit mit angenehmem Geruche und einem Siedepunkte von 219°—221° beschrieben. Ich versuchte die Darstellung mittelst Acetylchlorid mit gutem Erfolge, und halte auch desshalb diese Methode für die Bereitung in Grösserem für die rascheste und zweckmässigste.

Ich ging dabei folgendermassen vor. Die berechnete Menge Acetylchlorid wurde aus einem Tropftrichter auf das, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befindliche trockene Borneol tropfen gelassen. Die Einwirkung geht ohne Wärmezufuhr unter lebhafter Salzsäureentwicklung ziemlich heftig vor sich; schliesslich wurde am Wasserbade bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und der gebildete Äther rectificirt. Hiebei ergab sich, dass das Acetylchlorid auf zweierlei Weise auf das Borneol einwirkt; einestheils und zwar in bedeutend grösserer Menge bildet es den Äther, andertheils wirkt es aber auch wasserentziehend und bildet so den von den Herren Kachler und Spitzer[3] entdeckten ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ das Camphen. Bei dem Rectificiren theilte sich daher das gebildete Product in drei Fractionen. Die erste bestand aus Essigsäure, die zweite bei 160—180° siedende, wurde bald vollkommen fest, die dritte endlich war der gesuchte Äther. Die zweite Fraction wurde nun abgepresst, umsublimirt und roch schwach campherartig, verflüchtigte sich sehr leicht an der Luft, zeigte einen Schmelzpunkt von 58° wie auch überhaupt alle Eigenschaften des Camphens, dem wahrscheinlich etwas Borneol beigemengt war, wesshalb der Schmelzpunkt erhöht wurde. Reines Camphen

[1] Zeitschrift für Chemie. 1866; 408 und 1868: 298.
[2] Ann. Chim. Phys. [5] 14, 5.
[3] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss., 1879; Juliheft.

schmilzt bei 51°—52°. Auf die nähere Untersuchung der Reaction und aller sich bildenden Producte liess ich mich nicht ein, da ich dadurch theils von dem mir gestellten Ziele zu weit mich entfernt hätte, theils in das Arbeitsgebiet oben genannter Herren gerathen wäre, und will hier nur noch die mittlere Ausbeute an Äther anführen: 160 Grm. Borneol und 80 Grm. Acetylchlorid lieferten 170 Grm. reinen Essigsäure-Borneoläther von Siedepunkt 219—221. Die Oxydationsversuche selbst wurden folgendermassen ausgeführt. 10—15 Grm. reiner Äther wurden in der vierfachen Menge Eisessig gelöst, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Ölbade erwärmt und dazu aus einem Tropftrichter, die berechnete Menge krystallisirter Chromsäure, in einer der vorigen gleichen Menge Eisessig suspendirt, hinzutropfen gelassen. Da sich nicht die ganze Chromsäure in der Menge Eisessig löste, wurde der Rest durch die aus dem Kölbchen hinaufstreichenden Dämpfe in Lösung gebracht. Die Einwirkung ging immer erst bei einer Temperatur von 120°—140° vor sich, und war stets mit einer bedeutenden Kohlensäureentwicklung verbunden.

Da ein Versuch mit dem Mengenverhältnisse von zwei Molekülen Chromsäure auf ein Molekül Äther, also von drei wirksamen O auf das Molekül, und einer mit 12 wirksamen O auf das Molekül keine fassbaren Producte lieferte, indem im ersten Falle 80% des angewendeten Äthers unverändert blieben, der Rest aber verbrannt wurde, im zweiten Falle aber alles unter Bildung von einer sehr geringen Menge eines Gemisches mehrerer Fettsäuern zerstört wurde, will ich mich gleich zur Beschreibung der Producte wenden, die bei einem nach dem Mengenverhältnisse, von 4 Chromsäure oder 6 wirksamen O auf das Molekül Äther angestellten Oxydationsversuche resultirten.

Nachdem die Oxydation gemäss den oben angegebenen Bedingungen zu Ende geführt war, wurde die grüne Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, wobei sich an der Oberfläche ein Öl abschied, und die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther gut ausgeschüttelt. Die getrennte ätherische Lösung wurde nun mit einer concentrirten Sodalösung so lange geschüttelt, als noch ein Aufschäumen bemerkbar war, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, und der Äther am Wasserbade abdestillirt. Die mit

Schwefelsäure angesäuerte Sodalösung gab an Äther nur eine geringe Menge einer syrupösen Säure ab, die nach langem Stehen über Kalk theilweise erstarrte, fettsäureähnlich roch und wahrscheinlich aus einem Gemenge mehrerer Säuren bestand. Da sich auch nur sehr geringe Mengen gebildet hatten, musste die Untersuchung unterbleiben. Das nach dem Abdestilliren des Äthers restirende Öl ging von 200°—270° über, und theilte sich, durch längere Zeit der fractionirten Destillation unterworfen, in drei Hauptfractionen. Die erste von 200°—215° übergehende bestand aus Campher, die zweite von Siedepunkt 218—225° aus unverändertem Äther, die dritte endlich ging bei 260°—275° über, erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils zu einer weissen deutlich krystallinischen Masse, die zwischen Papier gepresst bei 60° schmolz und fruchtähnlich roch.

Da nun mein Hauptaugenmerk auf die Darstellung dieses Productes gerichtet war, will ich gleich jetzt die mittlere Ausbeute constatiren. 80 Grm. Acetborneol lieferten 10 Grm. Campher, 40 Grm. unveränderten Äther und 10 Grm. des neuen Productes; wenn man nun die dem Campher und dem neuen Oxydationsproducte entsprechenden Mengen Äthers in Abzug bringt, wurden noch immer 20 Grm. verbrannt, während 40 Grm. unverändert blieben. Die von dem krystallinischen Product abgesaugte Mutterlauge theilte sich nach öfterem Destilliren immer wieder in mehrere Fractionen, von denen die höchste wieder theilweise erstarrte, bis endlich nur eine sehr geringe Menge Mutterlauge zurückblieb. Die Krystalle zwischen Filtrirpapier gut abgepresst, zeigten sich als ein weisser zusammenhaftender Körper, der nicht in Wasser aber leicht in Alkohol und Äther löslich war, und sich daraus in deutlichen prismatischen Krystallen ausschied; analysirt lieferte er auf die Formel $C_{12}H_{18}O_3$ gut stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$
C....	68·67	68·71	68·56
H ...	8·33	8·39	8·56

und

Der Körper zeigte einen Siedepunkt bei 273·5 (corr.) und ging innerhalb drei Graden über, zeigte aber hierbei eine kleine

Zersetzung, aus welchem Grunde das Destillat auch nicht vollkommen fest wurde; scharf abgepresst schmolz es nun bei 69°. Die Bestimmung der Dampfdichte nach der von V. Meyer angegebenen Methode durch Luftverdrängung lieferte mir wegen theilweiser Zersetzung immer zu niedere Zahlen. Eine unter vermindertem Drucke im Metallbade nach einem modificirten Dumas'schen Verfahren, das von Habermann angegeben, von Sommaruga verallgemeinert und verbessert wurde, ausgeführte Bestimmung gab 6·88; berechnet 7·2.

Da die Vermuthung nahe lag, dass dieses Product noch die Acetylgruppe enthalte, wurde es durch längere Zeit mit concentrirter wässeriger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Das anfangs geschmolzene Product wurde langsam fest und ging während des Siedens grösstentheils in Lösung, während sich die Lauge dunkel färbte; nach dem Abfiltriren löste sich der Rest beim Nachwaschen mit heissem Wasser. Beim Ansäuern färbte sich die kalische Lösung milchig und wurde hierauf mit Äther oftmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinter blieb ein gelblicher, krystallinischer, schwach vanilleähnlich riechender Körper, der leicht sublimirte, nach einmaligem Sublimiren rein weiss war, bei 248°—249° unter theilweiser Zersetzung schmolz, sich in Wasser schwierig, leicht in Alkohol und Äther löste. Analysirt gab er auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$ gut stimmende Zahlen

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$
C	71·41	71·43
H	9·31	9·52

Er ist also aus dem ersteren durch Abspaltung der Acetylgruppe entstanden anzusehen, nach der Gleichung $C_{12}H_{18}O_3 - C_2H_2O = C_{10}H_{16}O_2$. Die Essigsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes (erhalten durch das Absättigen des Destillates der ausgeschüttelten Flüssigkeit mit feuchtem Silberoxyd) nachgewiesen.

Zur näheren Charakterisirung dieses Körpers wurden folgende Versuche angestellt. Das unverseifte Product wurde mit Essigsäureanhydrid sowohl am Rückflusskühler als auch im zu-

geschmolzenen Rohre auf 150° durch 6 Stunden erhitzt, wurde aber dabei nicht verändert. Das verseifte Product wurde mit Natriumamalgam sowohl in alkalischer, wie auch in sauerer Lösung zusammengebracht, veränderte sich hierbei aber nicht. Ferner wurde es mit einem bedeutenden Überschusse von Fünffachchlorphosphor zusammengebracht. Gleich beim Hinzufügen war eine Einwirkung unter Salzsäureentwicklung sichtbar, aus welchem Grunde stets mit Wasser gekühlt wurde, und die ganze Reaction in der Kälte verlief. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Masse weich und zum Theil flüssig; sie wurde nun in einem Schälchen über Wasser zerfliessen gelassen und dann unter Vermeidung jeder Erwärmung mit viel Wasser zersetzt. Da sich nun ein nicht erstarrendes an den Wänden haftendes Öl abschied, wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther ausgeschüttelt, derselbe gut mit Wasser gewaschen, getrocknet, und über Paraffin und Schwefelsäure im Vacuum abdunsten gelassen. Das Chlorid stellte nun eine dunkelgefärbte dickflüssige Masse dar, die nicht erstarrte, und desshalb ohne andere Reinigung analysirt werden musste. Der Chlorgehalt (bestimmt nach Carius) weist darauf hin, dass sich ein Bichlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$ (wahrscheinlich durch ClH-abspaltung aus einem Trichlorid $C_{10}H_{15}Cl_3$ dessen Bildung zu erwarten war) gebildet hat. $Cl = 33 \cdot 7\%$ gefunden, $Cl = 34 \cdot 6\%$ berechnet für $C_{10}H_{14}Cl_2$. Die ziemlich grosse Differenz ist leicht dadurch erklärlich, dass das Chlorid nicht besonders gereinigt werden konnte.

Schliesslich wurde der Körper noch mit Salpetersäure oxydirt, wobei dieselben Bedingungen wie bei der Oxydation des Camphers zu Camphersäure eingehalten wurden. Er wird von der Salpetersäure ziemlich leicht angegriffen; beim Abdestilliren der überschüssigen Säure, scheidet sich in schönen, oft verzweigten federförmigen Krystallen eine in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Säure ab, deren Eigenschaften genau mit denen, der von Wreden[1] und später von Kachler[2] dargestellten Camphansäure oder Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ übereinstimmten. Sie gab wie diese ein schwerlösliches Bleisalz, das

[1] Ann. Chem. Pharm. 163; 333.
[2] Ann. Chem. Pharm. 162; 264.

Cadmiumsalz krystallisirte ebenfalls mit drei Molekülen Wasser, auch die Cadmiumbestimmung stimmte recht gut, sie zeigte dieselbe Krystallform und endlich auch genau denselben Schmilzpunkt (mit einer mir von Herrn Dr. Kachler gütigst überlassenen Probe obiger Säure verglichen) von 206°. Eine Analyse konnte ich leider wegen der geringen Mengen nicht ausführen.

Die Bildungsweisen wie die Reactionen dieser von mir gefundenen neuen Oxydationsproducte, gestatten mir, wie ich glaube den Schluss, dass dieselben noch als richtige Campherderivate aufzufassen sind, die durch Ersetzung von 2 H durch ein O vom Borneol deriviren. Wie nun die Campherderivate überhaupt die Neigung besitzen durch Oxydation in Campher überzugehen, in welchen der Sauerstoff eine ganz eigenthümliche Stellung hat, so glaube ich, dass auch in diesem Falle der neu eingetretene Sauerstoff eine dem Camphersauerstoff analoge Bindung besitzt, wofür hauptsächlich der Umstand spricht, dass ich nur einen Monacetyläther erhalten konnte, während, wenn beide Sauerstoffe als Hydroxylsauerstoffe enthalten wären, doch ein Diacetyläther hätte entstehen müssen. Auch der ganze Verlauf der Oxydation scheint für diese Ansicht zu sprechen, denn einestheils wird der Körper ziemlich schwer angegriffen, anderntheils einmal angegriffen, zerfällt er sehr leicht vollkommen; wie ja auch der Campher durch Chromsäure nicht zu Camphersäure oxydirt wird, sondern ein Gemenge kohlenstoffärmerer Säuren bildet. Nach dem oben Gesagten findet vielleicht auch die grosse Differenz in den Schmelzpunkten zwischen dem neuen Producte, das man vielleicht als einen Oxyisocampher bezeichnen könnte, und den isomeren Oxycamphern ihre Erklärung, von welchen mir ein von Weeler mit dem Schmelzpunkt 137°, ein von Schiff[1] mit dem Schmelzpunkt 155° und ein von Kachler und Spitzer[2] wenig untersuchter mit dem Schmelzpunkt 60° dargestellter bekannt sind, bei denen allen der ursprüngliche Camphersauerstoff erhalten ist, was eben bei meinem Product nicht zutrifft.

Wenn man nun die Resultate obiger Untersuchung zusammenfasst, so sieht man, dass die Reaction eigentlich ganz

[1] Berl. Ber. 13; 1404.

[2] Ann. Chem. Pharm. 200; 358.

anders verläuft als nach der, über die Constitution des Camphers grösstentheils herrschenden Ansicht vorauszusehen gewesen wäre, ja dass die Resultate sogar ziemlich schwierig damit in Einklang zu bringen sind. Da ich aber noch andere Oxydationsmittel auf Essigsäure-Borneoläther einwirken zu lassen und dadurch die obigen Versuche zu vervollständigen beabsichtige, will ich mich mit der Anführung obiger Thatsachen begnügen und hoffe später aus den gewonnenen Resultaten sichere Schlüsse auf die Constitution des Kernes ziehen zu können, möchte mir aber durch diese Mittheilung obigen Gegenstand reservirt wissen.

Untersuchungen über Borneolkohlensäure und Campherkohlensäure.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Die ersten Angaben über die Borneolkohlensäure und die Campherkohlensäure (Camphocarbonsäure) hat Baubigny[1] gemacht; er gibt darüber Folgendes an: Wenn man auf eine Lösung von Campher in Toluol Natrium unter Erwärmen einwirken lässt, so wird kein Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen des Borneols und des Camphers.

$$2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO.$$

Leitet man in dieses Gemenge Kohlensäure bis zur Sättigung und behandelt darauf die Masse mit Wasser, so scheidet die von dem Kohlenwasserstoff getrennte wässerige Lösung allmälig Borneol in reichlicher Menge aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Versetzen mit Säure einen in Äther und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, welcher eine einbasische nach der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Säure ist, die durch einfache Anlagerung von Kohlensäure an den Campher entstanden gedacht werden kann, und welche er als Camphocarbonsäure bezeichnet. Er erklärt sich den Vorgang in der Weise, dass bei der Einwirkung der Kohlensäure auf die Natriumverbindungen des Borneols und des Camphers die Natriumsalze der Borneolkohlensäure und der Camphocarbonsäure entstehen, dass ersteres jedoch unbeständig ist und analog dem äthylkohlensauren Salze schon durch Wasser zerlegt wird.

[1] Zeitschrift für Chemie 1868, 481 u. 647. Annales de Chim. Phys. (4) 1870, XIX, 221.

J. de Santos e Silva[1] hat durch Einwirkung von Brom auf Camphocarbonsäure ein Bromderivat $C_{11}H_{15}BrO_3$ erhalten, welches beim Erhitzen in Kohlensäure und Monobromcampher zerfällt.

Es erschien uns von Interesse, das Studium dieser Verbindungen wieder aufzunehmen, um womöglich weitere Anhaltspunkte zur Ermittlung ihrer Constitution zu gewinnen.

Borneolkohlensäure.

Baubigny hat weder diese Verbindung, noch ein Derivat derselben dargestellt, sondern glaubt aus den bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung entstehenden Zersetzungsproducten auf die Bildung derselben schliessen zu dürfen.

Wir haben getrachtet, diese bis jetzt fragliche, wenig beständige Verbindung in Form eines Natriumsalzes darzustellen.

Versucht man die Producte der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung direct, ohne selbe mit Wasser in Berührung zu bringen, dadurch zu isoliren, dass man das Magma durch Filtriren und Pressen vom Lösungsmittel befreit, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, durchscheinende Salzmasse, die sich dem Anscheine nach an der Luft nicht verändert. Dieselbe hat einen starken Geruch nach Borneol und den Kohlenwasserstoffen; um sie von letzteren zu befreien, wurde die zerriebene Suhstanz an der Luft liegen gelassen und dann aufbewahrt. Bei einem Versuche, die Salzmasse zu sublimiren, wurden anfangs ölige Tropfen (Benzol, Toluol), später Borneol erhalten; bei stärkerem Erhitzen entwickelten sich Campherdämpfe und im Rückstande hinterblieb kohlensaures Natron. Mit absolutem Äther behandelt, löst sich ein grosser Theil auf; die Lösung hinterliess beim Abdunsten eine weisse Krystallmasse, welche beim Erhitzen ohne Rückstand sublimirte. Das Sublimat zeigte den Schmelzpunkt von 197° C. und alle Eigenschaften des Borneols. Der in Äther unlösliche Theil war pulverig und im warmen Wasser vollkommen löslich; beim Kochen der Lösung entwichen Campherdämpfe. Auf Zusatz von Säuren trübte

[1] Berl. Ber. VI, 1092.

sich dieselbe unter Aufbrausen. Durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther konnte Campherkohlensäure erhalten werden.

Aus diesem Verhalten ist zu ersehen, dass die abgepresste Salzmasse bereits freies Borneol neben kohlensaurem Natron und campherkohlensaurem Natron enthalten hat.

Wenn die Natriumverbindung der Borneolkohlensäure überhaupt entstanden ist, so hat die längere Berührung mit der Luft (Feuchtigkeit etc.) während der Operation, oder vielleicht das längere Aufbewahren genügt, um sie zu zersetzen.

Wir versuchten unter Vermeidung der Bildung der Campherkohlensäure, die Borneolkohlensäure, respective deren Natriumverbindung, direct aus Borneol darzustellen.

Einwirkung von Natrium auf Borneol. 3 Grm. sublimirtes Borneol wurden in 20 C. C. hochsiedenden (110—150°), durch Destillation gereinigten Benzol gelöst und unter Erwärmung im Ölbade 0·5 Grm. blankes Natrium eingetragen. Bei 80° C. beginnt Wasserstoffentwicklung, welche zwischen 100 und 130° C. sehr heftig wird. Nach einiger Zeit hörte die Gasentwicklung auf und es blieb eine kleine Natriumkugel zurück, ohne dass aus der Lösung sich etwas ausgeschieden hätte. Wurde ein kleiner Theil des Reactionsproductes mit Wasser geschüttelt, so entstand eine Trübung und die wässerige Flüssigkeit enthielt Ätznatron.

Beim Verdunsten des Kohlenwasserstoffes bildeten sich anfangs schöne farblose, sechsseitige Blättchen, die später die Flüssigkeit erfüllten. Als nun die dicke, etwas gefärbte Masse durch Stehen über Paraffin im Vacuum allmälig trocken geworden war, stellte sie eine schwach gefärbte, lockere Substanz dar, die sich in Wasser in Folge etwas noch anhaftendem Benzols nicht vollkommen löst. Wird dieselbe jedoch mit Äther gewaschen, so ist sie in Wasser vollständig löslich. Bei längerem Stehen der Lösung oder beim Kochen derselben scheidet sich Borneol aus, während Ätznatron gelöst bleibt.

0·4147 Grm. der über Chlorcalcium getrockneten Substanz gaben 0·1667 Grm. Na_2SO_4.

Für $C_{11}H_{17}NaO$ berechnet	Gefunden
Na....13·06 %	13·02 %.

Dieses Resultat lässt die so erhaltene Verbindung ausser allem Zweifel als Borneolnatrium erscheinen. Dasselbe ist analog den gewöhnlichen Alkoholaten, sowohl in der Zusammensetzung als in den Eigenschaften. Bei längerem Aufbewahren tritt theilweise Zersetzung ein, wobei dann die Löslichkeit in Wasser mehr und mehr abnimmt, indem sich freies Borneol und Ätznatron oder auch kohlensaures Natron bildet.

Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Borneol. Nachdem durch die eben angeführte Reaction bewiesen war, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Borneol, Borneolnatrium ($C_{10}H_{17}NaO$) entsteht, so war die Möglichkeit geboten, daraus durch Einwirkung von Kohlensäure direct borneolkohlensaures Natron darzustellen. Es wurden wieder 5 Grm. sublimirtes Borneol in etwa 20 Grm. hochsiedendem mittelst Natrium gereinigtem Benzol gelöst und unter Erwärmen im Ölbad auf etwa 110—130° C. 1 Grm. Natrium eingetragen. Sobald die Einwirkung beendet war, wurde nach dem Erkalten die geringe Menge unangegriffenen Natriums entfernt, hierauf neuerdings auf 130° C. erwärmt und bei dieser Temperatur trockene Kohlensäure eingeleitet. Dabei war ebenfalls keine Ausscheidung zu bemerken; erst nachdem während des fortgesetzten Einleitens die Temperatur auf etwa 100° C. gesunken war, begann sich die Lösung zu trüben. Das Einleiten von Kohlensäure wurde noch bis zur vollständigen Abkühlung fortgesetzt. Nach einiger Zeit hatte sich eine feinkrystallinische Salzmasse abgeschieden, welche vom Lösungsmittel abfiltrirt, gepresst und fein verrieben, über Paraffin und Schwefelsäure gestellt wurde.

I. 0·2729 Grm. Substanz ergaben beim Glühen 0·0639 Grm. kohlensaures Natron.

II. 0·3654 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0·0876 Grm. kohlensaures Natron.

		Gefunden	
	$C_{11}H_{17}NaO_3$	I	II
Na...	10·45 %	10·15 %	10·40 %.

Daraus ergibt sich, dass bei Einwirkung von Kohlensäure auf Borneolnatrium borneolkohlensaures Natron $C_{11}H_{17}NaO_3$ gebildet wird. Dasselbe ist frisch bereitet, im kalten

Wasser leicht und vollkommen klar löslich. Die alkalisch reagirende, verdünnte Lösung beginnt jedoch bald Borneol in schönen, glänzenden Blättchen auszuscheiden, während dies bei einer concentrirten Lösung erst nach einiger Zeit eintritt. Diese Zersetzung ist nach zwei bis drei Tagen vollständig; die vom Borneol getrennte Flüssigkeit enthält nur saures kohlensaures Natron.

$$C_{11}H_{17}NaO_3 + H_2O = C_{10}H_{18}O + NaHCO_3.$$

Durch Säuren wird diese Zerlegung sofort unter Entweichen von Kohlensäure bewirkt.

Die Bildung und die Eigenschaften des borneolkohlensauren Natrons entsprechen vollkommen der Entstehung und dem Verhalten der äthylkohlensauren Salze, so dass dem ersteren wohl die Formel $C_{10}H_{17}O.CO.ONa$ zukommt.

Campherkohlensäure.

Die Campherkohlensäure bildet sich, wie bereits erwähnt, neben Borneolkohlensäure in Form ihres Natriumsalzes, wenn eine Campherlösung mit Natrium und Kohlensäure behandelt wird.

Während durch Wasser das borneolkohlensaure Salz sich rasch unter Ausscheidung von Borneol zerlegt, bleibt das campherkohlensaure Natron in Lösung.

War die wässerige Lösung concentrirt, so scheidet diese beim Versetzen mit Säure einen Theil der freien Campherkohlensäure in Form eines gelblichweissen, deutlich krystallinischen Niederschlages ab; wenn die Lösung verdünnt war, so tritt beim Ansäuern bloss Trübung ein. Durch wiederholtes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther wird die Campherkohlensäure angezogen und nach dem Abdestilliren des ersteren hinterbleibt ein gelblich gefärbter, dicker Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die erhaltene Substanz, welche zwischen Papier gepresst bei 118 bis 119°C. schmilzt, ist jedoch nicht rein, sondern enthält neben Campherkohlensäure zum Theile harzige, zum Theile krystallinische Körper, von denen sie am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden kann. Zu diesem Zwecke wird die zerriebene rohe Säure in einem Kolben mit heissem Wasser heftig durchgeschüttelt, da die rohe Säure zu einer zähen

Masse zusammenschmilzt. Dabei wird ein Theil der Campherkohlensäure gelöst und kann die bald klar werdende Lösung durch feine Leinwand oder ein gut durchlassendes Filter abgegossen werden. Beim Auskühlen erscheinen schöne lange, farblose Krystallnadeln der Campherkohlensäure. Die Mutterlauge wird wieder heiss gemacht und auf den erstarrten Kolbeninhalt gegossen und durch Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade neue Mengen der Säure in Lösung gebracht. Man muss die Siedetemperatur des Wassers vermeiden, da dabei ein Verlust durch Zerlegung der Säure in Campher und Kohlensäure stattfindet. Bei dem Umkrystallisiren grösserer Mengen roher Campherkohlensäure erhält man schliesslich einen zähen, leicht schmelzenden Rückstand, aus dem Wasser nur schwer die darin noch enthaltene Campherkohlensäure aufnimmt. Es ist in diesem Falle zweckmässig, denselben in der Kälte mit mässig concentrirter Kalilauge zu behandeln, worin er sich bis auf eine kleine Menge Borneol leicht löst. Die klare alkalische Lösung liefert beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure eine nicht unbeträchtliche Menge Campherkohlensäure, so dass manchmal das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach dem Abpressen kann dieser Theil der Säure wie früher aus Wasser umkrystallisirt werden. Schliesslich bleibt eine harzige Masse zurück, die sich wohl in Kalilauge, aber nicht mehr in Wasser löst. Durch Behandeln mit Alkohol kann ein krystallinischer, bei circa 200° C. schmelzender, bis jetzt jedoch nicht näher untersuchter Körper erhalten werden. 340 Grm. rohe Campherkohlensäure lieferten nach diesem Verfahren 252 Grm. reine Campherkohlensäure, 20 bis 30 Grm. Borneol und 20 bis 30 Grm. der in Wasser unlöslichen, krystallinischen Substanz.

Die Campherkohlensäure krystallisirt aus einer warmen concentrirten, wässerigen Lösung in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln; ist die Lösung verdünnt, so bilden sich, wie auch aus Alkohol oder Äther, grössere, farblose, durchsichtige Krystalle, die nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. v. Zepharovich folgende krystallographische Verhältnisse zeigen.

„Vier- oder sechsseitige orthodiagonal gestreckte Säulchen, welche seitlich durch das Klinodoma geschlossen sind, zum Theil

Zwillinge mit dem Hemiorthodoma als Zwillingsebene, nach $0P$ vollkommen spaltbar. Krystallsystem monosymmetrisch.

$$\text{Elemente: } a : b : c = 1{\cdot}0474 : 1 : 1{\cdot}5000.$$

$$\beta = (ac) = 85°11'.$$

Beobachtete Formen: $0P$, $\infty P\infty$, $P\infty$, $+P\infty$

Die Krystalle schmelzen bei 123 bis 124°C.; sie sind in Äther, Alkohol, Chloroform leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine abgekühlte, ätherische Lösung wird die Säure unverändert gefällt.

Die Analyse der Campherkohlensäure gab folgende Zahlen:

0·3509 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·8659 Grm. CO_2 und 0·2577 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$	Gefunden
C....67·34 %	67·29 %
H.... 8·16 „	8·16 „.

Concentrirte Schwefelsäure löst Campherkohlensäure bei gelinder Wärme leicht auf, Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Beim Erhitzen bräunt sich die Schwefelsäure, es entwickelt sich Kohlensäure und schwefelige Säure, wobei theilweise Verkohlung eintritt. Concentrirte Salpetersäure wirkt energisch ein; kocht man damit so lange als noch rothe Dämpfe entweichen, und lässt dann auskühlen, so erhält man breite, nadelförmige Krystalle, welche, entsprechend gereinigt, sich als bei 178°C. schmelzende Camphersäure erweisen, während die Mutterlauge geringe Mengen von Camphoronsäure enthielt. Mit rauchender Salpetersäure tritt schon in der Kälte eine sehr heftige Einwirkung ein. Wird nach der Reaction mit Wasser verdünnt und abgedampft, so erhält man ebenfalls Camphersäure neben sehr geringen Mengen harziger Substanz. Es scheint also, dass die rauchende Salpetersäure aus Campherkohlensäure ziemlich glatt Camphersäure und Kohlensäure bildet.

Baubigny hat von der Campherkohlensäure die Salze der Alkalien, ferner das Silber und Bleisalz dargestellt, jedoch nur letzteres analysirt. Er gibt für dasselbe die Formel $\left[C_{11}H_{15}O_2\right]^2_{Pb''}\Big\}O_2$ an

und schliesst daraus, dass die Campherkohlensäure eine einbasische Säure sei. Wir haben weiterhin ein Baryumsalz und eine Natriumverbindung dargestellt und bei der letzteren eine für die Molecularformel der Campherkohlensäure massgebende Zusammensetzung gefunden.

Baryumsalz. Wird die Campherkohlensäure mit Barytwasser im Überschuss erwärmt, so löst sich selbe leicht auf; fällt man nun den überschüssigen Baryt in der Hitze durch Kohlensäure, filtrirt und verdunstet die neutral reagirende Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, so bilden sich bald schöne, zu Büscheln vereinigte, flache Nadeln eines Baryumsalzes, das getrocknet an der Luft vollkommen haltbar ist.

0·1366 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0·0634 Grm. schwefelsauren Baryt.

Daraus ergibt sich:

	Für $C_{22}H_{30}\overset{II}{Ba}O_6$ berechnet
Ba....25·98 %	25·99 %.

Dasselbe ist demnach eine neutrale, dem von Baubigny untersuchten Bleisalze analoge Verbindung.

Natriumsalz. Dasselbe wurde abweichend von der gewöhnlichen Bereitung nicht durch Sättigen mit Ätznatron oder kohlensaurem Natron, sondern durch Einwirkung von metallischem Natrium dargestellt. Eine verdünnte Lösung der Campherkohlensäure in absolutem Äther wurde mit Natrium zusammengebracht; es trat dabei lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines weissen Niederschlages. Die Reaction wurde durch Erwärmen am Wasserbade zu Ende geführt und das Salz nach dem Auskühlen abfiltrirt, dabei auch das unverändert gebliebene Natrium entfernt. Nach dem Waschen mit absolutem Äther und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum erscheint die Natriumverbindung als blendend weisse, lockere Masse, die aus feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist nicht hygroskopisch, jedoch in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt sauer, liefert beim Verdunsten wieder das krystallinische Natriumsalz, und wird durch die Nitrate von Baryum, Silber, Kupfer und Blei nicht gefällt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz leicht;

es sublimirt dabei Campher und kohlensaures Natron hinterbleibt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0·3597 Grm. über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·8225 Grm. CO_2, 0·2446 Grm. H_2O und 0·0468 Grm. Na_2CO_3.

II. 0·3763 Grm. getrockneter Substanz ergaben beim Glühen 0·0476 Grm. Na_2CO_3.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.
C	63·81 %	
H	7·55 „	
Na	5·64 „	5·49 %.

Auf diese Zahlen passt nur die Formel $C_{22}H_{31}NaO_6$, welche verlangt:

	$C_{22}H_{31}NaO_6$
C	63·76 %
H	7·49 „
Na	5·55 „ .

Bei der Darstellungsweise dieses Salzes ist wegen der leichten Löslichkeit der Campherkohlensäure in Äther nicht anzunehmen, dass die vorliegende Verbindung aus neutralem Salze $C_{11}H_{15}NaO_3$ und freier Säure $C_{11}H_{16}O_3$ bestehe.

Es muss demnach für die Campherkohlensäure die Formel $C_{22}H_{32}O_6$ angenommen werden, in welcher ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzbar sind.

Um einen Aufschluss über die Constitution der Campherkohlensäure zu erhalten, haben wir die folgenden Reactionen mit derselben ausgeführt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Campherkohlensäure. Wird die Campherkohlensäure mit einem grösseren Überschusse von Acetylchlorid zusammengebracht, so ist bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken, erst wenn das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wird, tritt Lösung ein; zugleich reichliche Entwicklung von Salzsäure, die nach einiger Zeit wieder aufhört. Zur Vervollständigung der Reaction wurde das Erwärmen längere Zeit

fortgesetzt und dann das überschüssige Acetylchlorid bei Wasserbadtemperatur abdestillirt. Wird der Rückstand zur Entfernung der Essigsäure in Wasser gegossen, so scheidet sich eine butterartige Masse aus, die dann bald zu einem harten, weissen Krystallkuchen erstarrt. Es ist vortheilhaft, denselben in Äther zu lösen und die noch anhaftende Essigsäure durch öfteres Schütteln mit Wasser möglichst zu entfernen. Nachdem die Lösung mit Chlorcalcium entwässert ist, bringt man sie zur Trockene und krystallisirt aus absolutem Alkohol um. Dabei bilden sich feine, weisse Krystallnadeln, welche zu Drusen vereinigt sind. Nach dem Waschen mit Alkohol und Pressen zwischen Papier zeigten dieselben den Schmelzpunkt von 195 bis 196° C.; beim Abkühlen erstarrte die Substanz und schmolz beim Erwärmen wieder bei derselben Temperatur. Die letzten Mutterlaugen enthalten meistens noch etwas unveränderte Campherkohlensäure, die durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt werden kann.

Die neue bei 196° C. schmelzende Substanz zeigte folgende analytische Resultate:

I. 0·2755 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·7463 Grm. CO_2 und 0·1933 Grm. H_2O.

II. 0·2790 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz ergaben 0·7534 Grm. CO_2 und 0·2024 Grm. H_2O.

Diese Zahlen stimmen für die Formel $C_{22}H_{28}O_4$.

Für $C_{22}H_{28}O_4$ berechnet	Gefunden	
	I	II
C....74·15%	C....73·88	73 65%
H.... 7·86%	H.... 7·79	8·06%

Daraus geht hervor, dass das Acetylchlorid auf die Campherkohlensäure eigentlich bloss wasserentziehend wirkt.

$$C_{22}H_{32}O_6 - 2H_2O = C_{22}H_{28}O_4.$$

Dieser Verlauf der Reaction lässt schliessen, dass in der Campherkohlensäure wahrscheinlich keine Hydroxylgruppe enthalten ist.

Die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ krystallisirt aus Alkohol in schneeweissen Nadeln, die zu blumenkohlartigen Gruppen vereinigt sind

und welche bei 195—196° C. ohne Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in Wasser nicht, in Alkohol und Äther leichter löslich. Mit Alkalien tritt selbst beim Kochen nur unvollständige Lösung ein, wobei die alkalische Reaction nicht verschwindet.

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 20 Stunden auf 90° C. bleibt die Substanz unverändert; mit verdünnter Kalilauge trat erst beim Erhitzen im Rohre auf 100—120° C. Lösung ein, jedoch fiel beim Versetzen mit Säuren unveränderte Substanz wieder aus. Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Körper schon in der Kälte in eine schleimige Masse, welche bei gelindem Erwärmen unter stürmischer Entwicklung von rothen Dämpfen sich löst; beim Erkalten scheiden sich schwach gefärbte, sternförmig gruppirte Krystallaggregate aus. Mit kochendem Wasser behandelt, hinterblieb eine geringe Menge gelben Öles, während die wässerige Lösung beim Auskühlen farblose, salmiakähnliche Krystalle lieferte, welche bei 178° C. schmolzen und sich als Camphersäure erwiesen. Die Mutterlauge ist gelblich gefärbt und enthält noch neben etwas Öl Camphoronsäure. Mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, verändert sich die Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ nicht, selbst beim Erhitzen bis zum Schmelzen des Phosphorchlorides ist eine Reaction nicht wahrzunehmen.

Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Campherkohlensäure. Das Phosphorsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf krystallisirte Campherkohlensäure nicht ein. Eine Erwärmung musste wegen der leichten Zersetzbarkeit der Campherkohlensäure vermieden werden; wir haben desshalb dieselbe in Chloroform gelöst, grössere Mengen Phosphorsäureanhydrid eingetragen und damit längere Zeit stehen lassen. Dabei wurde häufig geschüttelt und von Zeit zu Zeit neue Mengen Anhydrid zugesetzt. Nach einigen Wochen wurde mit Äther verdünnt und das Lösungsmittel am Wasserbade durch Destillation und schliesslich im Vacuum so viel als möglich entfernt. Es bleibt dann, wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird, eine bräunlich gefärbte krystallinische Masse zurück, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade Campferdämpfe entwickelt, die offenbar von der Zerlegung der unveränderten Campherkohlensäure herrühren und welche durch andauerndes Erwärmen zum grossen Theile

entfernt werden kann. Der Rückstand aus Alkohol oder Alkoholäther umkrystallisirt, liefert feine weisse Krystallnadeln, welche durch Waschen mit kaltem Äther, worin sie sich nicht sehr leicht lösen, rein erhalten werden. Die erste Fraction zeigte den Schmelzpunkt von 265° C., die zweite 263°, die dritte Fraction war mit einer klebrigen Masse durchzogen. Bei der Bereitung grösserer Mengen bleibt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels der Rückstand syrupartig und kann selbst durch längeres Stehen im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden. Es empfiehlt sich dabei, denselben in gelinder Wärme mit verdünnter Kalilauge zu behandeln. Das Product löst sich darin bis auf eine geringe Menge klebriger Substanz. Die alkalische Lösung wird filtrirt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein nahezu weisser, krystallinischer Rückstand, der zweckmässig zur möglichst vollständigen Entfernung der noch unveränderten Campherkohlensäure mit warmem Wasser behandelt, hierauf aus Ätheralkohol umkrystallisirt wird. Die Analyse der ersten Fraction ergab folgendes Resultat:

I. 0·3170 Grm. Substanz gaben 0·8187 Grm. CO_2 und 2198 Grm. H_2O.

II. 0·3011 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0·7754 Grm. CO_2 und 0·2207 Grm. H_2O. Daraus berechnet sich:

Gefunden		Für $C_{22}H_{30}O_5$ berechnet
I	II	
C....70·43%	70·23%	C....70·58%
H.... 7·70 „	8·14 „	H.... 8·02 „ .

Diese Verbindung ist also durch Entziehung von bloss einem Molekül Wasser aus der Campherkohlensäure entstanden.

$$C_{22}H_{32}O_6 - H_2O = C_{22}H_{30}O_5.$$

Wie weiterhin gezeigt werden soll, kann derselben mit Leichtigkeit durch Acetylchlorid noch ein Molekül Wasser entzogen werden, wobei der bereits beschriebene Körper $C_{22}H_{28}O_4$ gebildet wird. Die Verbindung $C_{22}H_{30}O_5$ ist in Wasser unlöslich, wird dagegen von Alkohol und Äther ziemlich leicht aufgenommen. Aus einer solchen Lösung krystallisirt sie in schönen, weissen,

seidenglänzenden Nädelchen, die bei 265° C. unter schwacher Bräunung schmelzen. Weiter erhitzt, tritt Kohlensäure auf, neben einem gelblichen, später erstarrenden Öl. Mit Wasser gekocht oder im Rohre durch zwanzig Stunden auf 90° C. erhitzt, bleibt die Verbindung unverändert. Verdünnte Kalilauge, mit einem Überschusse der krystallinischen Substanz gekocht, verliert die alkalische Reaction, bei einem Überschusse von Alkali tritt wohl in Folge einer Bildung von leicht löslichem Alkalisalze rasch Lösung ein. Eine alkalische Lösung im Rohre auf 170° C. durch sechzehn Stunden erhitzt, gibt beim Versetzen mit Säure wieder die unveränderte bei 265° C. schmelzende Substanz. Mit Salzsäure gesättigter Äther ist ohne Wirkung. Wird die Verbindung mit einem Überschusse von Ätzbaryt gekocht, so tritt vollständige Lösung ein. Nachdem man in dieselbe in der Kochhitze durch mehrere Stunden Kohlensäure eingeleitet hat, wird filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet; es bilden sich dann allmälig weisse Krystallkrusten einer im Wasser schwer löslichen Baryumverbindung.

I. 0·1363 Grm. der bei 130° C. getrockneten Substanz lieferten 0·0885 Grm. $BaSO_4$.

II. 0·2363 Grm. der aus Wasser umkrystallisirten, bei 120° C. getrockneten Substanz lieferten 0·0672 Grm. $BaSO_4$.

Für $C_{22}H_{28}\overset{II}{Ba}O_5$ berechnet	Für $C_{22}H_{29}\overset{I}{Ba}O_5$ berechnet	Gefunden	
		I	II
Ba..26·91%	Ba..15·51%	Ba..17·29%	16·72%.

Nach diesem Ergebnisse kann angenommen werden, dass die neue Substanz im Gegensatze zur Campherkohlensäure nur ein Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthält. Der für die Formel $C_{22}H_{29}\overset{I}{Ba}O_5$ etwas zu hoch gefundene Baryumgehalt rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalte an campherkohlensaurem Baryt her.

Wird der Körper $C_{22}H_{30}O_5$ mit einem Überschusse von Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt Salzsäureentwicklung auf.

Nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt war, wurde der Rückstand nach Zusatz von etwas Alkohol der Krystalli-

sation überlassen. Dabei bildeten sich zu Drusen vereinigte weisse, bei 195—196° C. schmelzende Nädelchen, welche in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit der aus Campherkohlensäure und Acetylchlorid erhaltenen Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$ übereinstimmen.

0·2872 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·7760 Grm. CO_2 und 0·1925 Grm. H_2O.

Für $C_{22}H_{28}O_4$ berechnet	Gefunden
C....74·15%	C....73·67%
H.... 7·86 „	H.... 7·45 „.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Campherkohlensäure. Bei dieser Reaction haben wir zunächst das Verhältniss von einem Molekül $C_{22}H_{32}O_6$ auf vier Moleküle PCl_5 eingehalten. In einem kleinen Kölbchen, das zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, wurden 21·5 Grm. Phosphorpentachlorid mit Schnee abgekühlt und 10 Grm. gereinigte Campherkohlensäure in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemenge verflüssigt sich allmälig und es entweicht Salzsäure, zum Schlusse in reichlicher Menge. Nach zweitägigem Stehen wurde obwohl noch etwas festes Phosphorpentachlorid in der Flüssigkeit enthalten war, dieselbe in Eiswasser eingetragen; dabei fiel ein Öl aus, das nur allmälig und theilweise erstarrte. Der erhaltene Krystallbrei auf einer Thonplatte vom anhaftenden Öle befreit und hierauf zwischen Papier gepresst, wurde in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung bildeten sich strahlenförmig gruppirte Krystallnadeln, die den Schmelzpunkt von 41·5—42° C. zeigten und sich beim Umkrystallisiren als nahezu homogene Substanz erwiesen. Die Ausbeute an diesem festen Producte war nicht befriedigend. Bei der Analyse wurde Folgendes erhalten:

0·3100 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0·5245 Grm. CO_2 und 0·1369 Grm. H_2O.

0·2203 Grm. Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0·3560 Grm. AgCl; daraus berechnet sich

C....46·14%
H.... 4·90 „
Cl ...39·97 „.

Bei einem zweiten Versuche wurde gleich anfangs etwas mehr Phosphorpentachlorid als früher angewandt. Nach vierzehntägigem Stehen und darauffolgendem Fällen mit Wasser hatte sich ein zähes Öl ausgeschieden, das jedoch selbst bei wiederholtem Waschen mit Wasser nicht erstarrte. Beim Abkühlen auf — 15° C. auch nach mehrmonatlichem Stehen mit Wasser blieb es noch flüssig. Aus diesem Ergebnisse glaubten wir entnehmen zu können, dass zur Gewinnung des festen Chlorides, beim Beginn der Reaction ein Überschuss von Phosphorpentachlorid vermieden werden soll. In der Folge haben wir desshalb an dem früheren Verhältnisse von einem Molekül Säure auf vier Moleküle Phosphorchlorid festgehalten, und erst nachträglich zur Vervollständigung der Reaction neuerdings Phosphorpentalchlorid zugefügt. Bei dem Umstande, dass die Campherkohlensäure eine verhältnissmässig leicht zersetzbare Verbindung ist, haben wir bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorides es auch für nothwendig erachtet, die bei diesem Processe auftretenden gasförmigen Producte zu untersuchen, um zu sehen, ob dabei nur Salzsäure auftritt. Zu diesem Zwecke wurde der Kolben, in welchem die Reaction vor sich gehen sollte, mit zwei entsprechenden Absorptionsapparaten verbunden. Der erstere enthielt Wasser, der zweite Ammoniak und schliesslich war noch ein Gefäss mit Barytwasser vorgelegt. Es zeigte sich, dass, nachdem die Luft verdrängt war, das entweichende Gas im ersten Absorptionsapparate vollständig aufgenommen wurde, da keine Gasblasen in den zweiten Apparat eintraten und derselbe keine Gewichtszunahme erfuhr; auch das Barytwasser wurde nicht getrübt. Das Wasser enthielt Salzsäure und geringe Mengen Phosphorsäure, letztere offenbar von mitgerissenem Phosphorchlorid herrührend. Mithin ist bei der Reaction bloss Salzsäure entwickelt worden. Wir haben in diesem Apparate 65 Grm. Phosphorpentachlorid auf 30 Grm. Campherkohlensäure einwirken lassen. Nachdem die Salzsäureentwicklung zum grössten Theile vorüber war, wurden die Absorptionsapparate entfernt, der Kolben nur mit einem Chlorcalciumrohr abgesperrt und weiter mittelst Wasser gekühlt. Es war eine gelblich gefärbte rauchende Flüssigkeit entstanden, in der noch etwas festes Phosphorpentachlorid bemerkbar war, welches aber nach etwa zwei Tagen verschwand. Nun erst wurden

weitere 15—20 Grm. Phosphorpentachlorid zugesetzt und nachdem auch diese ohne bemerkbare Reaction nach einigen Tagen aufgebraucht waren, wieder 20 Grm. Phosphorchlorid eingetragen, die jedoch selbst nach mehreren Tagen zum grössten Theile unverändert blieben. Nach vierzehntägigem Stehen mit Eiswasser behandelt, begann das ausgeschiedene Öl bereits nach kurzer Zeit fest zu werden und erstarrte endlich beim häufigen Waschen mit Eiswasser zu einer weichen Krystallmasse. Durch Pressen zwischen Leinwand und Papier konnte die noch anhaftende geringe Menge Öl entfernt werden. Das feste Rohproduct betrug 30 Grm. Dasselbe aus Alkoholäther umkrystallisirt, lieferte wieder wie im ersten Falle die schön krystallisirende Chlorverbindung. Wir lassen jetzt die analytischen Resultate dieses Körpers folgen:

I. 0·3189 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·5315 Grm. CO_2 und 0·1481 Grm. H_2O; 0·2093 Grm. lieferten nach Carius 0·3398 Grm. AgCl.

II. 0·3050 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·5140 Grm. CO_2 und 0·1415 Grm. H_2O; 0·1897 Grm. lieferten nach Carius 0·3032 Grm. AgCl; daraus berechnet sich:

I	II
C ....45·45%	C ....45·96%
H .... 5·16 „	H .... 5·15 „
Cl....40·16 „	Cl....39·54 „ .

Diese Zahlen stimmen zwar genügend überein, jedoch lässt sich daraus keine der Reaction entsprechende Formel für die Chlorverbindung ableiten. Wir haben daher die Substanz neuerlich und wiederholt umkrystallisirt, ohne dass diese Operation einen wesentlichen Einfluss auf den Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen gehabt hätte. Die Substanz enthält keinen Phosphor, da die bei den Chlorbestimmungen nach Carius vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung keine Phosphorsäurereaction lieferte. Es lag noch die Möglichkeit vor, dass vielleicht in Folge unvollständiger Verbrennung der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde; wir haben desshalb eine Verbrennungsanalyse im Sauerstoffstrom besonders langsam ausgeführt, jedoch

dabei mit den früheren Resultaten übereinstimmende Zahlen gefunden.

0·2873 Grm. längere Zeit über Chlorcalcium getrockneter Substanz ergaben 0·4802 Grm. CO_2 und 0·1257 Grm. H_2O entsprechend

C....45·58%
H.... 4·86 „.

Weniger befriedigend war die Übereinstimmung der mit verschiedenen Mengen dieser Substanz nach der Methode von Carius ausgeführten Chlorbestimmungen.

I. 0·2061 Grm. ergaben 0·3330 Grm. AgCl.
II. 0·2940 Grm. ergaben 0·5079 Grm. Ag. Cl.

Daraus berechnet sich:

Cl...39·97% Cl...42·73%.

Da weiter beobachtet wurde, dass bei diesen Chlorbestimmungen nach Carius, die bei einer Temperatur von 160—180° C. ausgeführt wurden, sich immer eine gewisse Menge krystallinischer organischer Substanz fand, haben wir die Bestimmungen durch Glühen mit Ätzkalk ausgeführt.

I. 0·3057 Grm. Substanz lieferten 0·6107 Grm. AgCl.
II. 0·3720 Grm. Substanz lieferten 0·7423 Grm. AgCl.

Diese Zahlen entsprechen

I	II
Cl....49·42%	Cl....49·36%.

Stellt man diesen Chlorgehalt mit den früher ausgeführten übereinstimmenden Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen, so findet man sofort, dass das fragliche Chlorid sauerstofffrei ist und nach der Formel $C_{22}H_{28}Cl_8$ zusammengesetzt sein muss.

Für $C_{22}H_{28}Cl_8$ berechnet	Gefunden
C ....45·83%	45·45 — 45·96 — 45·58%
H.... 4·86 „	5·15 — 5·12 — 4·86 „
Cl....49·31 „	— — — — 49·42 — 49·36%,

Die Bildung dieses sauerstofffreien Chlorides lässt schliessen, dass in der Campherkohlensäure auch keine Carboxylgruppe enthalten ist.

Es ergibt sich, dass die früheren, zahlreichen Chlorbestimmungen nach der Methode von Carius zu niedrige Resultate gegeben haben. Um nach dieser Methode eine vollständige Oxydation des Chlorides zu erzielen, dürfte es nothwendig sein, concentrirtere Salpetersäure bei höherer Temperatur einwirken zu lassen.

Das Chlorid der Campherkohlensäure zeichnet sich durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus einer Lösung von absolutem Alkohol und Äther scheidet es sich in mehrere Centimeter langen, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Selbst die letzte Mutterlauge, die manchmal ein dickes Öl bildet, liefert nach längerem Stehen schöne Krystalle.

Herr Professor v. Zepharovich hatte die Freundlichkeit, über die Krystallform Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem asymmetrisch (triklin).

Axenverhältniss: $a : b : c = 1 : 0{\cdot}8040 : 0{\cdot}4697$ (a Längs-, b Quer-, c Verticalaxe).

Axenwinkel im I. Octanten (vorne, oben, rechts):

$ac = 103° 32' 2''$; $bc = 91° 57' 12''$; $ab = 89° 45' 48''$.

Normalwinkel der Pinakoide:

$100 : 001 = 76° 28'$; $010 : 001 = 83° 3'$; $100 : 010 = 89° 47'$

Beobachtete Flächen:

(100)	(010)	(001)	($\bar{1}20$)	(120)	($\bar{1}10$)	(110)
$\infty P\breve{\infty}$	$\infty P\bar{\infty}$	$0P$	$\infty {}^1P\bar{2}$	$\infty P^1\bar{2}$	$\infty {}^1P$	∞P^1

($\bar{2}10$)	(320)	(101)	($\bar{1}01$)	($\bar{1}\bar{2}2$)
$\infty {}^1P\breve{2}$	$\infty P' {}^3/_2$	${}^1P^1\bar{\infty}$	${}_1P_1\infty$	$P_1\bar{2}$

Krystalle säulenförmig nach der Verticalaxe; die Prismenflächen vorne und rückwärts nicht correspondirend, indem vorne die sämmtlich beobachteten, rückwärts nur $\bar{1}\bar{2}0$ und $\bar{1}20$ auftreten. An den freien Enden erscheinen gewöhnlich $\bar{1}\bar{2}2$ und 001 oder $\bar{1}01$. 001 . Zwillinge dreiseitiger Säulen ($\bar{1}\bar{2}0$. $\bar{1}20$. 100 . 001) mit 100 als Zwillingsebene.

Die Verbindung zeigt den Schmelzpunkt von 45—45·5° C., ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Chlorkohlenstoff löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Chlorid sehr beständig,

jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar. Noch unter 100° C. spaltet es Salzsäure ab, bei höherer Temperatur destillirt unter starker Salzsäureentwicklung eine geringe Menge von bräunlichem Öl über und es hinterbleibt ein klebriger Rückstand. Mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre durch acht Stunden auf 110° C. erhitzt, war die feste Substanz in ein Öl verwandelt, welches jedoch von der Salzsäure getrennt und mittelst Chlorcalcium getrocknet, wieder erstarrt. Die feste Substanz war unverändertes Chlorid, dessen Schmelzpunkt dann bei 43° C. gefunden wurde. Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch zwanzig Stunden auf 100—110° C. erhitzt, spaltet sich viel Salzsäure ab, wobei ein dickflüssiges Öl gebildet wird, welches mit durch Salzsäuregas gesättigtem Äther stehen gelassen, dann in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen, hierauf mittelst Chlorcalcium getrocknet, wieder schöne bei 44° C. schmelzende Krystalle des ursprünglichen Chlorides lieferte. Mit Kalilauge gekocht, kommt es zum Schmelzen, erstarrt jedoch wieder beim Erkalten nach einiger Zeit. Nascirender Wasserstoff in der Weise zur Wirkung gebracht, dass man in eine abgekühlte ätherische Lösung, welche Natriumamalgam enthielt, mit Salzsäure gesättigten Äther zutropfen liess und öfters frisches Natriumamalgam zufügte, blieb ohne Einwirkung. Die ätherische Lösung von der Salzmasse abfiltrirt, der grösste Theil des Äthers abdestillirt und mittelst Chlorcalcium getrocknet, gab wieder beim Verdunsten Krystalle des unveränderten Chlorides. Natriumamalgam wirkt auf eine kochende ätherische Lösung desselben nicht ein. Dagegen reagirt metallisches Natrium auf eine solche heftig ein. Mit einem Überschusse von Natrium einige Stunden erwärmt, filtrirt und destillirt, ging, nachdem der Äther entfernt war, über 160° C. wenig, angenehm terpentinartig riechendes Öl über, während ein bedeutender harziger Rückstand zurückblieb.

Vorläufig beschränken wir uns darauf, diesen experimentellen Theil unserer Arbeit mitzutheilen. In Kürze zusammengefasst, hat sich Folgendes daraus ergeben:

Entsprechend den bereits früher gefundenen Eigenschaften des Borneols, verhält sich dieses auch Natrium gegenüber, wie ein einatomiger Alkohol. Das dabei entstehende den Alkoholaten entsprechende Borneolnatrium liefert mit Kohlensäure borneol-

kohlensaures Natron, welches dem äthylkohlensauren Natron analog ist.

Die Campherkohlensäure ist eine nach der Formel $C_{22}H_{32}O_6$ zusammengesetzte Verbindung, in welcher leicht ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können. Sie enthält wahrscheinlich keine Hydroxyl- und keine Carboxylgruppe, da Acethylchlorid nur wasserentziehend wirkt und durch Phosphorpentachlorid ein sauerstofffreies Chlorid gebildet wird.

Wir wollen noch erwähnen, dass es uns gelungen ist, die Campherkohlensäure unter Vermeidung einer Borneolbildung aus Bibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure darzustellen. Diese Resultate liefern ein reichliches Material zur Beurtheilung der Constitution der Campherkohlensäure, respective des Camphers; wir behalten uns vor, auf diesen Gegenstand in der nächsten Zeit zurückzukommen.

Weitere Versuche mit der Campherkohlensäure und ihren Derivaten sind im Gange.

Über die Einwirkung von molecularem Silber auf die Kohlenstoffchloride.

Von Phil. Dr. **Heinrich Goldschmidt.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Die in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich unternommen in der Absicht, durch dieselben etwas beizutragen zur Lösung der Frage nach der Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen. Der Gedanke, von dem ich ausgieng, war der folgende: Sind an die n Valenzen eines Elementes X, n Chloratome mit der gleichen Affinität gebunden, so müssen sie sich bei einer bestimmten Temperatur chlorentziehenden Mitteln gegenüber ganz gleich verhalten. Es werden entweder alle n Chloratome aus der Verbindung herausgenommen unter Isolirung von X, oder es findet überhaupt keine Einwirkung statt. Sind dagegen die n Chloratome mit verschiedenen Affinitäten mit X verknüpft, so können chlorentziehende Agentien möglicherweise nur einen Theil des Chlors entziehen, und es entstehen Chloride von geringerem Chlorgehalt. Es handelt sich also in dem gegebenen Falle darum, ob die Kohlenstoffchloride beim Erhitzen mit molecularem Silber Kohle geben, unangegriffen bleiben, oder ob ein Theil des Chlors entzogen und chlorärmere Chloride gebildet werden.

I. Einwirkung von molecularem Silber auf Carbontetrachlorid CCl_4.

Das Präparat, welches ich benützte, stammte aus der Fabrik von Kahlbaum. Die Flüssigkeit wurde zum Zwecke der Reinigung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf rectificirt. Der grösste Theil davon ging bei 78° C. über. Um mich von der Reinheit des Körpers zu überzeugen, machte ich zwei Dampfdichtenbestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode.

1. Bei der Temperatur des siedenden Wassers. 0·082 Grm. verdrängten 12·5 CC. Luft bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstande von 746 Mm.
2. Im Anilindampf. 0·1305 Grm. verdrängten 19·6 CC. Luft bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 746 Mm.

	Berechnet	Gefunden	
Dampfdichte	5·33	5·66	5·64

3 Grm. moleculares Silber (nach der Methode von Wislicenus bereitet) wurden mit 8 Grm. Carbontetrachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 200° C. erhitzt. Nach 12 Stunden zeigte sich die Flüssigkeit etwas bräunlich gefärbt und von kleinerem Volumen als im Anfange. Beim Öffnen des Rohres fand sich kein Druck vor. Der Inhalt wurde mit Äther ausgezogen. Der Rückstand enthielt kein metallisches Silber mehr, sondern bestand nur aus Chlorsilber. Die ätherische Lösung wurde durch Destillation eingeengt. Nach dem Erkalten schieden sich aus derselben schöne, farblose Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde von ihnen abgegossen, weiter eingeengt und durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens wurden weitere Mengen des krystallisirten Körpers erhalten. Derselbe war in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslich. Er zeigte einen kampherähnlichen Geruch und sublimirte ohne vorher zu schmelzen. Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass der Körper Perchloräthan C_2Cl_6 war. Das specifische Gewicht fand ich zu 1·9, während die meisten Lehrbücher für C_2Cl_6 das specifische Gewicht 2·0 angeben.

0·126 Grm. wurden mit Ätzkalk zum Behufe einer Chlorbestimmung erhitzt und gaben 0·4625 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für C_2Cl_6	Gefunden
Cl	89·87%	90·48%

Der entstandene Körper war also wirklich Perchloräthan.

Aus dem Versuche geht hervor, dass das Silber dem Carbontetrachlorid bei einer Temperatur von 200° C. nur eines der Chloratome zu entziehen vermag, und dass dieses also lockerer mit dem Kohlenstoff verknüpft ist, als die andern. Es gehört

übrigens nicht einmal die Temperatur von 200° dazu, um die Reaction zu ermöglichen. Schon beim Kochen von Silber mit CCl_4 am Rückflusskühler bilden sich geringe Mengen von C_2Cl_6.

Der Versuch, Carbontetrachlorid auf Zink wirken zu lassen, gab ein negatives Resultat. Nach mehrwöchentlichem Erhitzen auf 250° C. zeigte sich das Zink nicht merklich angegriffen.

Ich will hier noch eines Versuches mit CCl_4 erwähnen, der für die in dieser Arbeit behandelten Frage von Wichtigkeit zu sein scheint. Ich erhitzte Carbontetrachlorid mit einer ziemlich grossen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250°. Es zersetzte sich hiebei das Chlorid in Kohlensäure und Salzsäure. Als aber CCl_4 mit einer sehr geringen Menge Wasser erhitzt wurde, machte sich beim Öffnen des Rohres der penetrante Geruch des Kohlenoxychlorides $COCl_2$ bemerkbar. Es scheint daraus hervorzugehen, dass im Molekül CCl_4 zwei Chloratome leichter von Wasser angegriffen werden, als die beiden anderen. Das Auftreten von Kohlensäure, wenn ein Überschuss von Wasser vorhanden war, erklärt sich dahin, dass das zuerst entstehende Carbonylchlorid weiter in Kohlensäure und Salzsäure zersetzt wird.

II. Einwirkung von molecularem Silber auf Perchloräthan C_2Cl_6.

5 Grm. Perchloräthan wurden mit dem gleichen Gewicht Silber mehrere Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 250° C. erhitzt. Da nach dem Erkalten das Aussehen des Rohres zeigte, dass noch sehr viel C_2Cl_6 unverändert geblieben war, wurde die Temperatur auf 280° gesteigert und dieselbe durch sechs Stunden so hoch erhalten. Sodann wurde der Inhalt des Rohres in einen Kolben gethan und aus einem Paraffinbade der flüchtige Antheil desselben abdestillirt. Die zwischen 120 und 180° übergehende Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Hiedurch gelang es, einen zwischen 115 und 120° siedenden Körper zu isoliren, während nach jedesmaliger Destillation unangegriffenes C_2Cl_6 zurückblieb. Der Siedepunkt des erwähnten Körpers deutete darauf hin, dass derselbe Perchloräthylen C_2Cl_4 war. Analyse und Dampfdichtenbestimmung bestätigten diese Vermuthung.

0·1095 Grm. verdrängten in Anilindampf erhitzt, 15 CC. Luft bei einer Temperatur von 15° und 752 Mm. Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5·78	6·08

0·2705 Grm. gaben mit Ätzkalk und Zinkstaub erhitzt 0·941 Grm. AgCl.

0·211 Grm. von einer anderen Darstellung gaben beim Behandeln mit $AgNO_3$ und HNO_3 im zugeschmolzenen Rohr 0·728 Grm. AgCl.

	Berechnet für C_2Cl_4	Gefunden	
Cl	85·54%	86·06%	85·38%

Der entstandene Körper war demnach wirklich Perchloräthylen. Es werden also von den sechs Chloratomen des Perchloräthans zwei leichter durch Silber herausgenommen als die übrigen.

III. Einwirkung von molecularem Silber auf Perchloräthylen C_2Cl_4.

Das zu diesen Versuchen verwendete Perchloräthylen stammte aus der Fabrik von Kahlbaum, und war durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt. Der Siedepunkt desselben war 118° C. Eine Dampfdichtenbestimmung wurde unternommen, um mich von der Reinheit des Körpers zu überzeugen.

0·1325 Grm. verdrängten 19 CC. Luft bei einer Temperatur von 18° und 756 Mm. Barometerstand

	Berechnet für C_2Cl_4	Gefunden
Dampfdichte	5·78	5·89

Moleculares Silber wurde mit einem Überschuss von C_2Cl_4 mehrere Tage lang auf 300° C. erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres, in dem die Erhitzung vorgenommen worden war, zeigte sich das Silber nur zum geringsten Theile in Chlorsilber verwandelt. Es findet also bei 300° noch keine merkliche Einwirkung statt. Einen zweiten Versuch stellte ich in der Weise an, dass der Dampf von Perchloräthylen über in einem Rohr erhitztes Silber geleitet wurde. Es trat in diesem Falle Ausscheidung von Kohle neben Bildung von Chlorsilber auf. Die Flüssigkeit, welche durch Condensation der über das Silber geleiteten Dämpfe

gewonnen wurde, erwies sich als unverändertes Perchloräthylen. Der Siedepunkt war 118° C., die Dampfdichte 5·89. Bei der Temperatur, auf welche das Silber bei diesem Versuche erhitzt war, werden also sämmtliche Chloratome dem Perchloräthylen entzogen. Es ist aber dadurch noch nicht bewiesen, dass sie mit gleicher Stärke an den Kohlenstoff gebunden sind. Vielleicht gelingt es bei gehöriger Regulirung der Temperatur nur die Hälfte des Chlors der Verbindung zu entziehen. Es müsste dann C_6Cl_6, Julin's Chlorkohlenstoff, entstehen. Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor.

Indem man die Resultate, der oben beschriebenen Experimente überblickt, sieht man, dass diejenigen Erscheinungen eingetroffen sind, die unter der Annahme der Ungleichartigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen zu erwarten waren. Und ich glaube nicht, dass meine Versuche von der Theorie der gleichartigen Valenzen aus erklärt werden können. Wieso würde es geschehen, dass, je weiter man mit der Entchlorung fortschreitet, eine desto höhere Temperatur angewendet werden muss? Und andrerseits, warum entsteht bei einer Temperatur, bei der die Bildung mehrerer Chloride möglich wäre, doch nur eines derselben? Es bezieht sich dieses auf einen Versuch, bei dem Silber mit einem Überschuss von Carbontetrachlorid längere Zeit auf 300° C. erhitzt wurde, und wobei doch nur Perchloräthan entstand und keine Spur von Perchloräthylen, das doch bei dieser Temperatur aus C_2Cl_6 gebildet wird. Es lässt sich dieses nur unter der Annahme erklären, dass das eine Chloratom in CCl_4 mit weit geringerer Festigkeit gebunden ist, als die übrigen, denn im entgegengesetzten Falle hätte auch C_2Cl_4 entstehen müssen. Übrigens sind ja die von mir angestellten Versuche durchaus nicht die einzigen, bei welchen ein ungleichartiges Verhalten der Chloratome in den diversen Kohlenchloriden beobachtet wird. Die Zersetzung der Dämpfe derselben, wenn sie durch glühende Röhren geleitet werden, entsprechen ganz der Zersetzung durch Silber. CCl_4 zerfällt in C_2Cl_6 und Cl_2 einerseits, in C_2Cl_4 und $2Cl_2$ andererseits. C_2Cl_6 gibt Chlor und Perchloräthylen, letzteres zerfällt je nach der Temperatur der Röhre, durch die es geleitet wird entweder in C_6Cl_6 und Chlor, oder in Kohlenstoff und Chlor.

Die Ungleichartigkeit der vier C-Valenzen tritt auch bei der Substitution des Wasserstoffs im Methan durch Chlor hervor, indem hiebei nicht sofort CCl_4 entsteht, sondern successive CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4. Ebenso werden bei der Reduction des Carbontetrachlorides durch nascirenden Wasserstoff die Chloratome nicht auf einmal, sondern nacheinander herausgenommen.

Was nun den Misserfolg so vieler Versuche anbelangt, isomere Körper darzustellen, deren Isomerie auf der Verschiedenheit der Valenzen, an welche gewisse Gruppen gebunden sind, beruhen soll, so glaube ich nicht, dass dieser ein Beweis für die Gleichartigkeit der Valenzen sein kann. Es ist eine durch eine grosse Zahl von Erscheinungen gestützte Hypothese, dass die beiden Valenzen des Sauerstoffs verschiedener Natur sind, oder mit anderen Worten, der Sauerstoff ist bipolar. Nun wird aber doch Niemand behaupten wollen, es müssten in Folge dieser Ungleichartigkeit der beiden O-Valenzen z. B. zwei verschiedene Essigsäureäthyläther existiren von den Formeln:

$$(C_2H_5) - O + (C_2H_3O) \text{ und } (C_2H_5) + O - (C_2H_3O).$$

Und es entsteht ja auch in der That eine und dieselbe Verbindung, ob nun die Darstellung nach der Gleichung

$$\overset{-+}{Na}O(C_2C_3O) + C_2H_5Cl = NaCl + (C_2H_5)O(C_2H_3O)$$

oder nach der Gleichung

$$\overset{-+}{Na}O(C_2H_5) + C_2H_3OCl = NaCl + (C_2H_5)O(C_2H_3O)$$

verläuft. Bei der Bildung nach der zweiten Gleichung müssen jedenfalls die Radicale Acetyl und Äthyl ihre Stellungen zu dem sie verknüpfenden Sauerstoff getauscht haben.

Ein ähnlicher Platzwechsel kann möglicher Weise auch unter den an ein Kohlenstoffatom gelagerten Radicalen stattfinden, in dem Sinn, dass immer die beständigste Verbindung entsteht.

Prag, Universitätslaboratorium im März 1881.

Beitrag zur Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und Eisen, nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten.

Von Albert Cobenzl.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professor v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Im vorigen Jahre erhielt ich von Herrn Dr. Aristides Březina ein, äusserlich den Eisenmeteoriten nicht unähnliches, bei Čista, Pilsener Kreis, Böhmen, im Jahre 1879 aufgefundenes Stück Metall zur Analyse. Da dessen Fall nicht beobachtet wurde und dasselbe bei genauerer Untersuchung in physikalischer und chemischer Beziehung sich von den bisher bekannten authentischen Eisenmeteoriten verschieden zeigte, so wurde es nach Dr. Březina's Vorschlag Pseudometeorit genannt.

Von den hauptsächlichsten Eigenschaften, wodurch sich dieses Fundstück von authentischen Eisenmeteoriten unterscheidet, sind nach Dr. Březina's Beobachtungen folgende hervorzuheben.

„Ersteres ist spröde, mit dem Hammer sind leicht Stücke abzuschlagen, ebenso lässt sich dasselbe leicht zu Pulver zerreiben, letztere sind zähe, das Abschlagen von Stücken ist fast unmöglich.

Es hat eine feinkörnige, verworren krystallinische Structur, welche sich durch das schimmernde Aussehen des frischen Bruches und die feine Moirirung einer polirten und mit Salpetersäure geätzten Schnittfläche documentirt; Meteoreisen haben einen hakigen Bruch.

Ferner hat dasselbe eine blasige Beschaffenheit, welche im Innern und an der Oberfläche vielfach zu sehen ist, rundliche Löcher an der Oberfläche sind nicht, wie bei Meteoreisen nach aussen verflacht, so dass ihr allfälliger Inhalt leicht herausfallen kann, sondern sind nur so weit geöffnet, dass der zurückbleibende

Theil $^3/_4$ oder $^4/_5$ einer Vollkugel darstellt, somit noch zusammengreifende Ränder besitzt. Zuweilen sind solche Hohlräume mit einer gleichgeformten dünnen Schale ausgelegt, welche meist an irgend einer Stelle durchlöchert ist, ein Verhalten, wie es an blasigen Hüttenproducten häufig beobachtet wird.

Die Farbe ist violettgrau — nach Radde s internationaler Farbenscala 40·0 — im Gegensatze zu dem neutralgrau der Eisenmeteoriten.

Eine vorgenommene qualitative Analyse ergab als Hauptmenge Eisen, Wolfram, Antimon und Arsen neben wenig Wasser und unlöslichen Silicaten (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia) Kohlenstoff und Schwefel. Ausserdem konnten noch geringe Spuren von Wismuth und Zinn nachgewiesen werden.

In Betreff der quantitativen Analyse zeigten sich behufs der Trennung der ersten vier Bestandtheile grosse Schwierigkeiten, da hierüber keine Angaben in der Literatur zu finden sind. [1]

Rose in seinem Lehrbuche der quantitativen Analyse [2] erwähnt, dass die Trennung des Wolframs von den Metallen, deren Schwefelverbindungen in Schwefelammonium löslich sind, mit Ausnahme des Zinnes, mit grossen Schwierigkeiten verbunden sei, ohne jedoch irgend welche nähere Angaben hierüber zu machen. Ferner ist im Lehrbuche der anorganischen Chemie von Dr. Julius Otto in Betreff des Wolframs gesagt, dass die Abscheidung durch Zersetzung der Salze mit Salpetersäure kein genaues Resultat gebe, dass, namentlich wenn Alkalisalze vorhanden sind, viel Wolfram als Metawolframsäure in Lösung bleibe. Auch die Fällung der Wolframsäure durch Quecksilberoxydulsalz sei nicht gut, weil der Niederschlag sehr voluminös auftritt und durch's Filter geht. Eine Trennungsmethode aber, bei der Antimon und Arsen ebenfalls berücksichtigt wären, ist auch hier nicht angegeben.

---

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Annalen der Chemie von Justus Liebig; Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft; Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Dr. C. R. Fresenius; Titrirmethode nach Friedrich Mohr; Lehrbuch der Chemie von H. E. Roscoë und C. Schorlemmer; Quantitative Analyse von Dr. A. Classen

[2] Letzte, von Finkener besorgte Auflage.

Ich war daher genöthigt, eine Art der Bestimmung aufzufinden, womit man befriedigende Resultate erzielen kann.

Nach einer Reihe von Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, das Wolfram als Wolframsäure derart mittelst Salpetersäure abzuscheiden, dass einerseits die abfiltrirte Lösung kein Wolfram, anderseits die ausgeschiedene Säure keine fremden Beimengungen ausser den unlöslichen Silicaten und der Kieselsäure enthält. Ich habe mich in den einzelnen Fällen in der unten angegebenen Weise überzeugt, dass letzteres wirklich der Fall war, und glaube auch, dass die Übereinstimmung der Zahlen für das Wolfram und Arsen und das Gesammtresultat genügenden Nachweis liefert, dass die Trennung gelungen war.

Das analytische Verfahren, welches angewendet wurde, bestand in Folgendem:

Der äusserst fein gepulverte und durch feine Leinwand gesiebte Pseudometeorit wurde in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure übergossen und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Aufschliessung erwärmt. Nach 5 bis 6 Tagen war ausser der rein gelben Wolframsäure kein dunkel gefärbtes Pulver mehr zu sehen.

Die Lösung sammt der Wolframsäure wurde nun in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, der staubig-trockne Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure wieder aufgenommen und nochmals zur Trockne gebracht. Diese Operation wiederholte ich dreimal und nahm erst dann den Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsäure auf, erwärmte die Lösung auf dem Wasserbade bis 100°, filtrirte, wusch hierauf die zurückgebliebene Wolframsäure unter Decantation mehrmals mit angesäuertem siedendem Wasser und brachte dieselbe dann zuletzt auf das Filter. [1]

Auf dem Filter hat man nun das gesammte Wolfram neben den durch Säuren nicht aufschliessbaren Silicaten und Kiesel-

[1] Es ist besonders darauf zu achten, dass das zum Auswaschen die nende Wasser siedend und nur mit einer geringen Menge Salpetersäure versetzt sei, damit einerseits nicht etwas Wolframsäure mechanisch durch's Filter gehe, anderseits nicht etwas davon durch zu grossen Salpetersäurezusatz aufgelöst werde.

säure, im Filtrat befinden sich alle anderen Metalle nebst Thonerde und Kalk.

Die Wolframsäure wurde auf dem Filter mit sehr verdünntem Ammoniak behandelt, wobei sie sich löste und die Silicate neben Kieselsäure zurückblieben. Bei Anwendung von concentrirtem Ammoniak würde sich letztere theilweise lösen. Die ammoniakalische Lösung wurde nun in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockne gebracht, geglüht und die rein strohgelbe Säure gewogen.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Silicate habe ich getrocknet, geglüht und gewogen, und darauf nach der gewöhnlichen Methode durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali analysirt.

Das nach dem Abscheiden der Wolframsäure erhaltene Filtrat übersättigte ich mit gelbem Schwefelammonium, wobei Schwefeleisen und Thonerde niederfiel, Arsen, Antimon und Kalk hingegen in Lösung blieben. Das Eisen wurde nach bekannter Art von der Thonerde getrennt. Die Schwefelammoniumlösung ward mit Salzsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons oxydirt, das Arsen als pyroarsensaure Magnesia, das Antimon als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Den Kalk bestimmte ich durch Überführung des gefällten oxalsauren in Calciumoxyd und Wägen desselben.

Der Schwefel wurde nach Abscheidung des Wolframs als schwefelsaurer Baryt gewogen.

Die Kohlenstoffbestimmung wurde zugleich mit der des Wassers durch Glühen des Pulvers in einem Schiffchen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr und Kaliapparate bewerkstelligt.

Durch Reduction der vorhandenen Oxyde im Wasserstoffstrom ward der Sauerstoffgehalt bestimmt.

Das von mir analysirte Stück besass folgende Zusammensetzung:

I. 1·5662 Gramm Substanz gaben 0·4993 Wolframräure; 0·0260 Silicate; 1·2611 Eisenoxyd; 0·0094 Thonerde; 0·1680 pyroarsensaure Magnesia; 0·1947 antimonsaures Antimonoxyd und 0·0058 Kalk.

II. 4·9790 Gramm Substanz gaben 1·5941 Wolframsäure; 0·0677 Silicate und 0·0193 schwefelsauren Baryt.

III. 0·5993 Gramm Substanz gaben 0·0033 Kohlensäure; 0·0048 Wasser und 0·0615 pyroarsensaures Magnesia.

IV. 10·5313 Gramm Substanz gaben 0·0406 schwefelsauren Baryt.

V. 1·3557 Gramm Substanz gaben 0·0146 Wasser, nach Abrechnung des Wassergehaltes 0·0040 Wasser; 0·0123 Thonerde und 0·0072 Kalk.

VI. 0·5084 Gramm Substanz gaben 0·1630 Wolframsäure; 0·0040 Kohlensäure und 0·0039 Wasser.

In 100 Theilen:

Bestandtheile	I	II	III	IV	V	VI	Mittel
Eisen	56·37	—	55·77	—	—	—	56·07
Wolfram	25·32	25·40	—	—	—	25·44	25·39
Antimon	9·85	—	—	—	—	—	9·85
Arsen	5·19	—	4·97	—	—	—	5·08
Silicate	1·66	1·35	—	—	—	—	1·55
Wasser	—	—	0·80	—	—	0·76	0·78
Thonerde	0·60	—	—	—	0·91 [1]	—	0·60
Kalk	0·37	—	—	—	0·53 [1]	—	0·37
Sauerstoff	—	—	—	—	0·28	—	0·28
Kohlenstoff	—	—	0·15	—	—	0·21	0·18
Schwefel	—	0·053	—	0·053	—	—	0·053

Procentische Zusammensetzung der Silicate:

Kieselsäure	41·2
Thonerde	26·8
Eisenoxyd	18·0
Kalk	14·0.

Zur Bestimmung des Eisens und der Thonerde neben Kalk ist es jedoch am vortheilhaftesten das Pulver mit kohlensaurem

[1] Gesammtmenge, erhalten durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Salpeter.

Natron und Salpeter aufzuschliessen, indem hierbei dasselbe mit der gesammten Thonerde und Kalk ungelöst bleibt, während alle anderen Elemente vollständig in Lösung gehen.

Zuletzt habe ich noch zu bemerken, wie ich mich von der Reinheit der Niederschläge überzeugt habe.

Das gewogene Wolframtrioxyd wurde mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, die Schmelze löste sich in Wasser vollkommen klar ohne Rückstand; Eisen war somit nicht beigemengt.

Das Eisenoxyd wurde ebenfalls mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, das hierbei zurückgebliebene Oxyd nochmals gewogen. Die Übereinstimmung der beiden Wägungen zeigte die Reinheit desselben. Die wässerige Lösung der Schmelze gab mit Salzsäure und Zink nicht die charakteristische blaue Färbung, auch mit Schwefelwasserstoff ward nach dem Ansäuern keine Fällung beobachtet.

Auch die pyroarsensaure Magnesia und das antimonsaure Antimonoxyd, auf die gleiche Art wie das Eisenoxyd behandelt, erwiesen sich als vollkommen rein und frei von Wolfram.

Da nun die Niederschläge frei von fremden Beimengungen waren, und die einzelnen Bestimmungen mit einander gut übereinstimmen, so glaube ich, dass man die Trennungsmethode mit Salpetersäure unter den oben angegebenen Bedingungen dort mit gutem Erfolg anwenden kann, wo es sich um die Scheidung des Eisens, Arsens und Antimons von Wolfram handelt.

Die Angabe Otto's, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure viel Wolfram als Metawolframsäure gelöst bleibt, ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass die ursprüngliche Lösung nur einmal oder wenigstens nicht genügend oft zur Trockne gebracht und daher die gebildete Metawolframsäure nicht vollständig zersetzt wurde. Dass die Überführung von metawolframsauren Salzen durch Säuren in der Kochhitze in unlösliches Wolframtrioxyd vollständig gelinge, findet sich übrigens schon in Roscoë-Schorlemmer's Lehrbuch (1879) erwähnt.

Was nun den Pseudometeorit selbst betrifft, so geht aus der physikalischen und chemischen Untersuchung mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit hervor, dass derselbe kein wirklicher Eisenmeteorit ist, sondern ein Hüttenproduct, wie solche

zur Zeit, als man Wolfram technisch zu verwenden begann, vielfach hergestellt wurden.

Zum Schlusse möge noch sein specifisches Gewicht und seine Hauptbestandtheile neben denen der wirklichen Eisenmeteoriten, zum weiteren Beweis für das oben Gesagte zusammengestellt sein:

Eisenmeteore im Mittel [1]		Pseudometeorit	
Eisen	81—98%	Eisen	56·4
Nickel	3—17	Wolfram	25·3
Phosphor	0—1	Antimon	9·9
Cobalt	0—2·6	Arsen	5·1
Spec. Gewicht	6·6—7·9	Im Stück	8·854
		„ Pulver	8·8993.

[1] Nur ein Meteorit, der bei Octibeha Co. Mississippi gefunden, dessen Fall übrigens nicht beobachtet wurde, zeigte bei der Analyse einen Procentgehalt von 37·7 Eisen und 59·7 Nickel.

Die Sulfochromite.

Von **Max Gröger.**

(Aus dem Laboratorium Prof. Zulkowsky's an der techn. Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

In einer in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlung [1] sprach ich die Vermuthung aus, dass das Chromsulfid mit den Alkalisulfiden Doppelverbindungen einzugehen vermöge. Erhitzt man nämlich das am erwähnten Orte beschriebene Zinksulfochromit mit Natriumcarbonat in einem Kohlensäurestrome, ohne jedoch die Temperatur bis zum Schmelzen der Masse zu treiben, so erhält man eine lebhaft braunrothe Masse, welche an Salzsäure Zink abgibt; da nun das Zinksulfochromit in Salzsäure unlöslich ist, so schloss ich, dass dabei eine Umsetzung eintritt, die sich durch die Gleichung

$$ZnCr_2S_4 + Na_2CO_3 = Na_2Cr_2S_4 + ZnCO_3$$

ausdrücken lässt. Es gelang aber auf keine Weise, die vermuthete Natriumverbindung von dem Zinkoxyd zu trennen; desshalb wurde versucht, dieselbe auf analoge Weise wie das Zinksulfochromit zu erzeugen, nämlich durch Erhitzen von Natriumcarbonat mit Chromhydroxyd und Schwefel im Wasserstoffstrome. Dabei wurde in der That eine rothe Schmelze, die bei der Behandlung mit Wasser ein rothes Pulver zurückliess, erhalten. Nimmt man an, dass bei diesem Verfahren ein Process sich abspiele, der durch die Gleichung

$$Cr_2(OH)_6 + Na_2CO_3 + S_6 = Na_2Cr_2S_4 + 3H_2O + CO_2 + 2SO_2$$

repräsentirt wird, so müsste man auf 1 Gewichtstheil Chromhydroxyd 0·515 Gewichtstheile Natriumcarbonat und 0·932 Gewichtstheile

[1] Wien, Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXXI. Bd., Märzheft, p. 531.

Schwefel nehmen; es zeigt sich aber, dass man dann eine sehr ungleichförmige, stellenweise schwarze Schmelze erhält; soll die Operation gut gelingen, so muss man einen grossen Überschuss an den letzteren beiden Bestandtheilen verwenden; ausserdem erwies sich die Anwendung des Wasserstoffstromes, der den Luftzutritt abhalten sollte, als überflüssig, indem der überschüssige Schwefel, der bei der Operation verdampft und verbrennt, dessen Rolle übernimmt.

Übergiesst man die erkaltete Schmelze mit Wasser, so geht Natronschwefelleber in Lösung, während ein ziegelrother Niederschlag ungelöst zurückbleibt. Versucht man jedoch, denselben abzufiltriren und mit Wasser auszuwaschen, so bemerkt man, dass, sobald die Natronschwefelleberlösung zum grössten Theile weggewaschen ist, der Niederschlag durch das Filter geht und auf demselben fast gar nichts zurückbleibt, ferner dass er sich rasch schwärzt, also jedenfalls eine Zersetzung erleidet. Da die Schwärzung an der, der Einwirkung der Luft ausgesetzten Oberfläche des Filtrates beginnt, schloss ich, dass diese Zersetzung durch die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes herbeigeführt werde, und versuchte daher, den Niederschlag in einer sauerstofffreien Atmosphäre, u. zw. im Wasserstoffstrome auszuwaschen; aber einerseits ist der Niederschlag im Wasser so fein vertheilt, dass er sich weder durch Decantation auswaschen, noch durch das dichteste Filter filtriren lässt, anderseits ist die vollständige Ausschliessung des Sauerstoffes der Luft und die Herbeischaffung von luftfreiem Wasser eine so ausserordentlich schwierige, dass es mir nicht gelang, die Schwärzung des Niederschlages zu verhindern.

Behandelt man jedoch die Schmelze mit absolutem Alkohol, so gehen Polysulfide des Natriums in Lösung, und es bleibt ein rother Niederschlag zurück, der sich ganz gut abfiltriren, mit absolutem Alkohol auswaschen und dann trocknen lässt, ohne seine Färbung zu verändern, allein der Niederschlag ist, wie man schon mit freiem Auge erkennen kann, nicht homogen, sondern enthält krystallinische Blättchen von Natriumthiosulfat und Natriumsulfat beigemengt; da für letztere ausser Wasser kein Lösungsmittel bekannt ist, so war ich auch auf diese Weise nicht im Stande, das vermeintliche Natriumsulfochromit zu isoliren,

aber es war aus diesen Versuchen ersichtlich, dass die fragliche Verbindung, sobald sie sich im trockenen Zustande befindet, an der Luft haltbar sei.

Man hat nun längst die Erfahrung gemacht, dass manche in sehr feiner Vertheilung befindliche Niederschläge sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in concentrirten Salzlösungen absetzen (z. B. durch Fällung erhaltener Schwefel). Diese Erfahrung suchte ich nun auszunützen. Es musste dabei aber die Lösung einer Verbindung benützt werden, welche erstens auf das vermuthete Natriumsulfochromit nicht chemisch einwirken konnte (am Besten also eine Natriumverbindung), zweitens, sich in Alkohol löst, da man sonst nicht im Stande wäre, den mit derselben ausgewaschenen Niederschlag für sich allein im trockenen Zustande zu erhalten.

Eine solche in Alkohol lösliche Natriumverbindung ist das Ätznatron. Die damit angestellten Versuche gelangen in überraschender Weise; nicht allein setzt sich der Niederschlag in Natronlauge rasch ab, sondern er lässt sich auch an der Luft filtriren und mit derselben auswaschen, ohne die geringste Schwärzung zu erleiden. Die Methode, welche ich einschlug, um diese Verbindung, die sich in der That als

Natriumsulfochromit ($Na_2Cr_2S_4$)

erwies, darzustellen, ist nun folgende:

„Man verreibt 1 Grm. bei niederer Temperatur getrocknetes Chromhydroxyd mit 9 Grm. wasserfreiem Natriumcarbonat und 11 Grm. Schwefel zu einem homogenen feinen Pulver und füllt mit diesem einen Porzellantiegel bis zu ungefähr $^4/_5$ seines Inhaltes an, bedeckt denselben mit einem Porzellandeckel und erhitzt auf eine so hohe Temperatur, dass der Schwefel zu verdampfen und sich am Tiegelrande zu entzünden beginnt, und setzt von diesem Momente an die Erhitzung circa $^1/_4$ Stunde lang fort. Man hört mit dem Erhitzen schon auf, bevor noch aller überschüssige Schwefel verdampft ist, damit zur Schmelze, so lange sie sich in erhitztem Zustande befindet, der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten könne.

Die erkaltete Schmelze übergiesst man mit so viel Wasser, als zur Auflösung der in der Schmelze befindlichen löslichen

Schwefelverbindungen des Natriums nöthig ist, lässt den ungelöst gebliebenen Niederschlag sich absetzen und wäscht mit einer Ätznatronlösung, die in 1 Liter 15 Grm. Ätznatron enthält, durch Decantation so lange aus, bis sich in der decantirten Flüssigkeit weder Schwefelnatrium, noch Natriumthiosulfat nachweisen lässt. Sodann wäscht man die Ätznatronlösung, mit welcher der Niederschlag durchtränkt ist, mit starkem Weingeist (96% Tr.) weg, so lange bis die Waschflüssigkeit Curcumapapier nicht mehr bräunt, verdrängt diese schliesslich durch absoluten Alkohol, bringt den Niederschlag aufs Filter, lässt abtropfen und trocknet dann rasch".

Die so erhaltene Verbindung ist ein dunkel ziegelrothes amorphes Pulver. Im trockenen Zustande erleidet sie beim Liegen an der Luft keine Veränderung. Erhitzt man sie auf höhere Temperatur, so erglüht sie unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Zurücklassung eines Gemenges von Chromsesquioxyd und Natriumsulfat. Dieses Verhalten wurde gleich zur Analyse der Verbindung benützt, und zwar in folgender Weise: Die Substanz wurde bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann im Sauerstoffstrome erhitzt. Der dabei in Form von Schwefeldioxyd entweichende Schwefel wurde nach der von Zulkowsky für die Bestimmung des Schwefelgehaltes der Kiese angegebenen Methode[1] bestimmt und als $BaSO_4$ gewogen. Der aus Chromoxyd und Natriumsulfat bestehende Glührückstand wurde gewogen, dann mit Wasser ausgezogen und die gebildete Lösung von Natriumsulfat von dem ungelöst gebliebenen Chromoxyd abfiltrirt; letzteres wurde gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man findet dann die Menge des Natriumsulfates durch Subtraction. Die Lösung des Natriumsulfates wurde mit Chlorbarium versetzt und das gefällte $BaSO_4$ auf gewöhnliche Weise zur Wägung gebracht, woraus sich die Menge des Schwefels berechnet, welche als Sulfat in dem Glührückstande enthalten ist.

0·2445 Grm. Substanz gaben:

0·1244	Grm.	Na_2SO_4	
0·1345	„	Cr_2O_3	
0·6086	„	$BaSO_4$	(beim Rösten im O als SO_2 entwichen).
0·2105	„	$BaSO_4$	(als Na_2SO_4 zurückgeblieben).

[1] Zulkowsky, Ber. d. öst. Ges. z. Förderung d. chem. Industrie, 1881.

Daraus berechnet sich:

		Die Formel $Na_2Cr_2S_4$ verlangt
Na	16·48%	16·49%
Cr	37·75	37·63
S (abröstbar)	34·19	34·41
S (nicht abröstbar)	11·82	11·47
	100·24%	100·00%.

Diese Verbindung ist also in der That Natriumsulfochromit. Zu gleicher Zeit ergibt sich daraus, dass beim Erhitzen derselben im Sauerstoffstrome der durch die Gleichung

$$Na_2Cr_2S_4 + O_{13} = Na_2SO_4 + Cr_2O_3 + 3SO_2$$

ausdrückbare Process vor sich geht.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich; rührt man sie in demselben auf, so geräth sie in einen Zustand ausserordentlich feiner Vertheilung, so dass sie sich, wie schon erwähnt, nicht abfiltriren lässt und beginnt sich dabei zu schwärzen. Da auch noch bei der Behandlung des Niederschlages mit Wasser, welches durch Auskochen vermeintlich von Luft befreit war, immer Bräunung desselben eintrat, so glaubte ich anfangs, dass die Verbindung durch Wasser selbst zersetzbar sei. Diese Bräunung rührt aber nur davon her, dass man durch blosses Auskochen nicht vollkommen sauerstofffreies Wasser herstellen kann. Um mir ein solches zu verschaffen, versetzte ich ausgekochtes Wasser mit Eisenvitriollösung und Kalilauge und liess das Ganze in einem Wasserstoffstrome, der durch Eisenhydroxydul ebenfalls von etwas beigemengtem Sauerstoffe befreit wurde, einige Zeit stehen. Sodann wurde das auf diese Art seines Sauerstoffes beraubte Wasser im Wasserstoffstrome in eine ebenfalls von Wasserstoff durchströmte Vorlage, welche das Natriumsulfochromit enthielt, überdestillirt. Die Vorlage wurde dann luftdicht verschlossen. Der Niederschlag erlitt nicht die geringste Farbenveränderung, setzte sich aber erst nach monatelangem, ruhigem Stehen vollkommen ab.

Vertheilt man jedoch das Natriumsulfochromit in einer Lösung von Ätznatron von oben angegebener Concentration, so setzt es sich ziemlich rasch ab und erleidet auch bei wochen-

langem Stehen an der Luft, sowie auch beim Durchsaugen eines Luftstromes durch die Flüssigkeit keine Schwärzung. Um die Wirkung des Ätznatron zu erklären, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass diese durch eine Schwärzung sich kundgebende Zersetzung von der Einwirkung der Kohlensäure der Luft herrühre, dass die Kohlensäure zuerst vom Ätznatron absorbirt werde, und letzteres so das Natriumsulfochromit vor der Zersetzung schütze. Allein diese Schwärzung tritt auch auf, wenn man durch das Wasser, in welchem das Natriumsulfochromit vertheilt ist, einen vollkommen kohlensäurefreien Luftstrom leitet. Der dabei entstehende schwarze Niederschlag befindet sich ebenfalls in sehr feiner Vertheilung und lässt sich erst abfiltriren, wenn die Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, durch Eindampfen stark concentrirt wird; er erwies sich als Chromsesquisulfid. Im Filtrat liessen sich Polysulfide des Natriums, Natriumthiosulfat und Natriumhydroxyd, also die Oxydationsproducte des Natriummonosulfides nachweisen, woraus ersichtlich ist, dass die eintretende Zersetzung eine Oxydationserscheinung ist. Die Ursache, warum die Ätznatronlösung diese Oxydation verhindert, ist mir vollständig unerklärlich; man müsste nur annehmen, dass erst die äusserst feine Vertheilung des Natriumsulfochromites im Wasser diese leichte Oxydirbarkeit hervorrufe, und dass die Natronlauge diese feine Vertheilung (wie dies ja auch aus der raschen Absetzbarkeit des Niederschlages in derselben hervorgeht) verhindere. (Ein ähnliches Verhalten zeigt der Eisenkies, der sich in feuchtem Zustande nur in sehr feiner Vertheilung an der Luft von selbst oxydirt, so dass ein Thonschiefer, der Eisenkiestheilchen von solcher Grösse enthält, dass sie schon mit freiem Auge wahrgenommen werden können, sich zur Alaungewinnung, oder zur Darstellung von Vitriolstein sehr schlecht oder gar nicht eignet.)

Concentrirte Salzsäure greift das Natriumsulfochromit nicht, verdünnte Salzsäure, sowie verdünnte Schwefelsäure beim Erhitzen etwas an, wobei eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar ist; wahrscheinlich sind es aber eigentlich nur die durch den Gehalt der Säuren an freiem Sauerstoff erzeugten Zersetzungsproducte desselben, welche von der Säure gelöst werden. In concentrirter Salpetersäure und Königswasser hingegen ist es schon in der Kälte, in verdünnter Salpetersäure

beim Erwärmen unter Bildung der Sulfate des Chroms und Natriums leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte fast keine Einwirkung, beim Erhitzen jedoch tritt zuerst eine Schwärzung, sodann unter Schwefeldioxydentwicklung und Schwefelabscheidung eine vollständige Lösung der Verbindung ein, es entsteht dabei eine Natriumsulfat und Chromsulfat enthaltende grüne Lösung.

Nun versuchte ich auf ganz dieselbe Weise das Kaliumsulfochromit darzustellen, indem ich das Natriumcarbonat durch eine äquivalente Menge Kaliumcarbonat ersetzte. Merkwürdigerweise verhält sich aber das Kaliumcarbonat ganz anders; man erhält, selbst wenn man einen noch viel grösseren Überschuss an Kaliumcarbonat und Schwefel nimmt, als dies bei der Darstellung des Natriumsulfochromites geschehen, eine schwarze Schmelze, welche an Wasser die Polysulfide des Kaliums und Kaliumthiosulfat unter Zurücklassung eines schwarzen Niederschlages von krystallinischem Aussehen, der sich sehr gut abfiltriren und auswaschen lässt, abgibt. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag erwies sich bei der Analyse als Chromsesquisulfid, welches nur geringe Mengen von Kalium (0·6%) enthielt. In der Meinung, dass beim Auswaschen des Niederschlages mit Wasser ein analoger Vorgang stattfinde, wie beim Natriumsulfochromit, versuchte ich auf dieselbe Weise, wie dies bei letzterem geschehen, die vermuthete Zersetzung durch Auswaschen des Niederschlages mit Kalilauge und Verdrängen dieser Waschflüssigkeit durch Alkohol die vermeintliche Kaliumverbindung zu isoliren, allein auch auf diese Weise erhielt ich ein Product, das nur 1·3% Kalium enthielt, im Übrigen aber die Zusammensetzung des Chromsesquisulfides zeigte. Auch auf andere Art, wie z. B. durch Ersatz des Kaliumcarbonates durch Kaliumhydroxyd oder durch Eintragen von Chromsesquisulfid in schmelzende Kalischwefelleber konnte ich eine der Formel $K_2Cr_2S_4$ entsprechende Verbindung nicht erhalten. Die Bildung eines solchen kalihältigen Chromsulfides aber beobachtete schon Schafařik[1] beim Schmelzen von Kaliumchromat mit Schwefelleber.

[1] Schafařik, Wien. Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. 47, 2, p. 253.

Da das Natriumsulfochromit mit Metallsalzlösungen behandelt die entsprechenden Metallsulfochromite liefert, so konnte es als Ausgangspunkt für die Darstellung derselben benützt werden. Zu diesem Zwecke wurde in folgender Weise verfahren: „Aus der concentrirten Lösung des entsprechenden Metallchlorides (bei der Darstellung der Silber- und Bleiverbindung wurden die Nitrate verwendet) wurde zuerst durch anhaltendes Kochen die Luft so gut wie möglich ausgetrieben, um die Oxydation des Natriumsulfochromites, welches darauf in einen Überschuss derselben eingetragen wurde, und dadurch die Bildung secundärer Producte zu verhindern; nach etwa einstündigem Erhitzen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise die Sulfochromite des Silbers, Bleies, Kupfers, Kadmiums, Zinns, Kobalts, Nickels, Eisens, Mangans und Zinks.

Die Eigenschaften dieser verschiedenen Sulfochromite weichen so wenig von einander ab, dass es angezeigt erscheint, dieselben in Einem zu beschreiben. (Die auf nassem Wege erzeugten Sulfochromite des Eisens, Mangans und Zinks zeigen mit Ausnahme der dunkleren Farbe dieselben Eigenschaften, wie die früher von mir auf trockenem Wege dargestellten und in oben citirter Abhandlung beschriebenen Verbindungen.)

Die übrigen Sulfochromite sind sämmtlich schwarze, oder grauschwarze, pulverförmige, in Wasser unlösliche Substanzen. Von Salzsäure werden dieselben nicht angegriffen, hingegen lösen sie sich in Salpetersäure unter Oxydation leicht auf, die entsprechenden Matallsalze bildend. Das Stannosulfochromit hinterlässt dabei Metazinnsäure, das Bleisulfochromit Bleisulfat. Auch in Königswasser sind alle leicht löslich, das Silbersulfochromit natürlich unter Zurücklassung von Chlorsilber.

Beim Erhitzen an der Luft verglimmen die Sulfochromite unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Der Glührückstand besteht bei den Sulfochromiten vom Silber, Kupfer, Kadmium, Kobalt, Nickel und Mangan aus Chromoxyd und den Sulfaten der entsprechenden Metalle, bei dem Eisen- und Stannosulfochromit aus Chromoxyd und Eisenoxyd, respective Zinnoxyd; Blei- und Zinksulfochromit hinterlassen die Chromite diese Metalle.

Dieses Verhalten wurde zur Analyse der Verbindungen benützt, indem sie heftig und anhaltend geglüht wurden, um dadurch das Chromoxyd in die in Salzsäure unlösliche Modification überzuführen. Der Glührückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (bei der Silberverbindung wurde Salpetersäure genommen), das ungelöst gebliebene Chromoxyd abfiltrirt und im Filtrat das Metall bestimmt. Es wurde das Silber als AgCl gefällt und gewogen, das Kupfer als CuS gefällt und in Form von Cu_2S gewogen, das Cadmium als $CdCO_3$ gefällt und als CdO gewogen. Die Kobaltlösung wurde mit Schwefelsäure eingedampft, das gebildete $CoSO_4$ als solches zur Wägung gebracht. Das Nickel endlich wurde als Ni $(OH)_2$ gefällt, in NiO übergeführt und gewogen. Die Blei- und Zinnverbindung mussten in etwas anderer Weise analysirt werden, und zwar wurde das Bleisulfochromit mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die entstandene Lösung sammt dem ausgeschiedenen Bleisulfat mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und das abgeschiedene $PbSO_4$ auf gewöhnliche Weise zur Wägung gebracht. Das Stannosulfochromit wurde mit Salpetersäure oxydirt, die abgeschiedene Metazinnsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Es ergaben:

						Berechnet nach der Formel	
„0·5500 Silber-Sulfochromit	....	0·3544 AgCl	entsprechend	48·50%	Ag	48·11%	$Ag_2Cr_2S_4$
0·5015 Kupfer- „	....	0·1318 Cu_2S	„	21·02	Cu	21·39	$CuCr_2S_4$
0·6400 Blei- „	....	0·4365 $PbSO_4$	„	46·59	Pb	47·40	$PbCr_2S_4$
0·4985 Cadmium- „	....	0·1825 CdO	„	32 03	Cd	32·46	$CdCr_2S_4$
0·5450 Stanno- „	....	0·2327 SnO_2	„	33·59	Sn	33·62	$SnCr_2S_4$
0·6016 Cobalt- „	....	0·3160 $CoSO_4$	„	19·99	Co	20·21	$CoCr_2S_4$
0·5800 Nickel- „	....	0·1517 NiO	„	20·57	Ni	20·21	$NiCr_2S_4$.“

Die Sulfochromite des Bariums, Stronziums und Calciums lassen sich aus dem Natriumsulfochromit durch doppelte Zersetzung nicht darstellen, indem diese Umsetzung nur sehr unvollständig und langsam erfolgt, aus welchem Grunde auch das Natriumsulfochromit Gelegenheit findet, sich zu oxydiren und die früher beschriebenen Zersetzungsproducte zu liefern.

Die Existenz der beschriebenen Sulfochromite zeigt, dass das Chromsesquisulfid den Sulfiden vieler Metalle gegenüber sich gerade so verhält, wie das Chromoxyd zu den Oxyden derselben. Da nun das Aluminiumoxyd dem Chromoxyd in vielen Stücken sich ähnlich verhält, so liegt die Frage nahe, ob diese Analogie auch zwischen dem Aluminiumsulfid und dem Chromsulfid bestehe, eine Frage, mit deren Lösung ich noch beschäftigt bin, und über welche ich nächstens berichten zu können hoffe.

Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

Die Eigenschaft des Dicyans, unter Wasseraufnahme sehr leicht in Derivate der Oxalsäure überzugehen, findet sich auch in einer Reihe seiner Verbindungen erhalten. So fand zuerst A. W. Hofmann,[1] dass sich Cyan mit Anilin zu einem Körper vereinigt, der unter dem Einflusse von Säuren in Oxanilid übergeht. Im Jahre 1868 wies R. Maly[2] in seinen Untersuchungen über das Thiosinamin und dessen Derivate nach, dass auch diesen Körpern die Eigenschaft zukommt, sich mit Cyangas zu verbinden, und Maly stellte auf diesem synthetischen Wege eine Reihe von meist prachtvoll krystallisirenden Verbindungen dar, die man in Folge ihres Verhaltens als substituirte Parabansäuren oder Oxalylharnstoffe betrachten muss.

In neuerer Zeit haben sich auch O. Landgrebe[3] und Fr. Berger[4] dieser Methode mit Erfolg zur Synthese der Ditolylparabansäuren bedient, wobei sie aber nicht vom Ditolylsulfoharnstoff, sondern von den entsprechenden Guanidinen ausgingen.

Nachdem es wahrscheinlich war, dass nicht allein die Allyl enthaltenden Sulfoharnstoffe, sondern überhaupt alle einfach oder zweifach (symmetrisch) substituirten Thioharnstoffe das gleiche

---

[1] Annal. Chem. Pharm. 66, pag. 129 und 73, pag. 180.

[2] Journ. f. pr. Chemie, 104, pag. 413 und 105, pag. 182.

[3] Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, X., pag. 1587 und XI, pag. 973.

[4] Daselbst, XI., pag. 1854.

Verhalten gegenüber dem Cyan zeigen würden, so wurde der Versuch zunächst in der Methylreihe gemacht, da gerade die methylirten Parabansäuren insoferne erhöhtes Interesse beanspruchen, als sie durch Oxydation von Caffeïn und Theobromin[2] erhalten werden.

Einwirkung von Cyan auf Methylthioharnstoff; Bildung von Methylthioparabansäure.

Der zu diesem Versuche verwendete Methylthioharnstoff wurde aus Methylsenföl und wässerigem Ammoniak dargestellt. Als nach mehrstündigem Stehen der Geruch des Senföles verschwunden war, dampfte man am Wasserbade ein. Der zurückbleibende Syrung erstarrte beim Erkalten alsbald zu prismatischen Krystallen des Methylsulfoharnstoffes. Dieselben sind in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwierig löslich und zeigen nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 118° C.

In die gekühlte, alkoholische Lösung desselben wurde andauernd Cyangas geleitet, welches sehr rasch unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit absorbirt wurde.

Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte hatten sich aus der dunkelbraunen Lösung grünliche Krystallschuppen abgesetzt, die jedenfalls das gewünschte Cyanid darstellten. Da das Ausgangsmaterial schwierig zu beschaffen war, und die Reindarstellung des Cyanides überhaupt nicht im Zwecke der Arbeit lag, so wurde darauf verzichtet und die ganze Flüssigkeit sofort mit concentrirter Salzsäure versetzt und am Wasserbade verdampft.

Der braune, krystallinische Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Häufig bemerkte man dabei, insbesondere wenn man frischen Äther zur Flüssigkeit brachte, eine intensive blaue Fluorescenz des Äthers, die aber beim Schütteln verschwand. Die goldgelb gefärbten Ätherauszüge hinterliessen einen gelben Krystallkuchen, den man aus heissem Wasser umkrystallisirte. Dabei zeigte sich, dass den Krystallen hartnäckig Verunreinigungen anhafteten, die auch die filtrirten Lösungen beim Erkalten stets

---

[5] Maly und Hinteregger, Monatshefte f. Chemie, II, pag. 87.

trübten. Erst nach wiederholtem Eindampfen, erneuertem Lösen Filtriren und Hinstellen unter die Pumpe wurde ein reines Product erhalten; es bildete getrocknet centimerlange und etwa millimeterbreite, aber ungemein dünne Blättchen von hochgelber Farbe, die meist zu concentrischen Büscheln angeordnet waren.

Der vorliegende Körper musste, falls die Reactionen im erwünschten Sinne verlaufen, die Methylthioparabansäure oder den Methyloxalylthioharnstoff darstellen.

Die Stickstoff- und Schwefelbestimmung lieferte in der That für die Formel $C_4H_4N_2SO_2$ stimmende Zahlen.

1. 0·253 Grm. bei 60° getrockneter Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·4142 Grm. $BaSO_4$.
2. 0·25025 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt, neutralisirten 12·4 CC. Säure, 1 CC. = 3·88 Mgrm. Stickstoff.

Oder in Procenten:

Berechnet für $C_4H_4N_2SO_2$	Gefunden
S.....22·22%	22·53%
N ....19·44%	19·23%

Es vollzieht sich also die Einwirkung des Cyans auf Methylthioharnstoff nach folgendem Schema:

$$CS\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = CS\begin{matrix}NCH_3—C=NH\\NH\quad —C=NH\end{matrix}$$

Das entstandene Cyanid geht beim Erwärmen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme und Ammoniakaustritt in die Methylthioparabansäure über:

$$CS\begin{matrix}NCH_3—C=NH\\NH\quad —C=NH\end{matrix} + 2H_2O + 2HCl =$$

$$= 2NH_4Cl + CS\begin{matrix}NCH_3—CO\\NH\quad —CO\end{matrix}$$

Das Ammoniak liess sich in der ausgeschüttelten Flüssigkeit in reichlicher Menge nachweisen.

Die Methylthioparabansäure ist in Wasser mit saurer Reaction löslich, auch von Weingeist und Äther wird sie leicht aufgenommen; im Glasröhrchen erhitzt, sublimirt sie zum grössten Theile unzersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 105° C.

Einwirkung von Silbernitrat auf die Methylthioparabansäure. Bildung von Methylparabansäure.

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Körpers mit Silbernitrat, so fällt ein schwach gelblicher, flockiger Niederschlag — vermuthlich eine Silberverbindung — der aber schon nach einigem Stehen, schneller noch beim Erwärmen, missfärbig wird und endlich in schwarzes Schwefelsilber übergeht. Zur Entschwefelung wurden ungefähr drei Gramme der Substanz in Wasser gelöst, vorsichtig mit Silbernitratsolution versetzt und längere Zeit am Wasserbade erwärmt. Dadurch wird die anfänglich trüb durch das Filter laufende Flüssigkeit vollständig klar, indem sich das Schwefelsilber zusammenballt. Das auf ein kleines Volum gebrachte Filtrat, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, gab einen krystallinischen Ätherrückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblose kurze Säulchen darstellte, die meist sternförmig angeordnet waren und ganz den Habitus der aus Theobromin erhaltenen Methylparabansäure[1] zeigten, mit der sie identisch waren.

1. 0·246 Grm. bei 80° getrockneter Substanz mit Natronkalk verbrannt, neutralisirten 13·6 CC. Säure à CC. = 3·88 Mgrm. Stickstoff.
2. 0·267 Grm. Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0·082 Grm. H_2O. (Die C-Bestimmung verunglückte.)
3. 0·2875 Grm. Substanz lieferten, im Bajonnetrohr verbrannt, 0·393 Grm. CO_2 und 0·083 Grm. H_2O.

Oder in 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_4 48	37·50	—	—	37·28
H_4 4	3·12	—	3·41	3·21
N_2 28	21·87	21·45	—	—
O_3 48	37.50	—	—	—
128	100·00			

[1] Maly und Hinteregger l. c.

Der Schmelzpunkt stimmte mit dem eines aus Theobromin dargestellten Präparates überein; er lag bei 149°.

Die Entschwefelung der Methylthioparabansäure verläuft also nach der Gleichung:

$$CS\begin{matrix}NCH_3—CO\\NH\ \ —CO\end{matrix} + 2AgNO_3 + H_2O = CO\begin{matrix}NCH_3—CO\\NH\ \ —CO\end{matrix} + 2HNO_3 + Ag_2S.$$

und ist dabei die Ausbeute an Methylparabansäure eine nahezu quantitative.

Einwirkung von Cyan auf Dimethylsulfoharnstoff; Bildung von Dimethylthioparabansäure.

Den Dimethylthioharnstoff, auf welchen die Reaction jetzt ausgedehnt wurde, erhielt ich durch Zusammenbringen von Methylsenföl mit alkoholischer Methylaminlösung; die Vereinigung findet unter Erwärmung statt und der gebildete Dimethylsulfoharnstoff bleibt nach dem Verdampfen am Wasserbade als dicker, farbloser Syrup zurück, der auch nach mehrtägigem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt.

Die alkoholische Lösung wurde wie oben mit Cyan behandelt und das Reactionsproduct nach längerem Stehen mit concentrirter Salzsäure durch einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die zur Verjagung des Alkohols eingeengte Flüssigkeit zu einem dicken Brei hübscher, bronzefarbener Schuppen, der mit etwas Wasser vermischt, mit Äther ausgeschüttelt wurde. Ein 6- bis 7-maliges Ausschütteln genügt, um die Flüssigkeit, in der sich leicht Ammoniak nachweisen lässt zu erschöpfen; die letzten Auszüge liefern überhaupt ein schwieriger zu reinigendes Product. Nach dem Abdestilliren des Äthers erstarrt der Kolbeninhalt fast ganz zu einem gelben Krystallkuchen, der durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und nochmals aus siedendem Äther umkrystallisirt wird. Beim langsamen Erkalten der gelb gefärbten Lösung scheidet sich der Körper in sechsseitigen Täfelchen von der Farbe des neutralen Kaliumchromates aus.

Die Analyse zeigte, dass der gesuchte Körper, die Dimethylthioparabansäure oder das Thiocholestrophan, vorlag.

1. 0·2285 Grm. bei 50° getrockneter Substanz mit Natronkalk verbrannt, verbrauchten 10·3 CC. Säure, à CC. = 3·88 Mgrm. Stickstoff.
2. 0·237 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Kaliumchlorat 0·3467 Grm. $BaSO_4$.
3. 0·262 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei im Bajonnetrohr verbrannt, 0·368 Grm. CO_2 und 0·099 Grm. H_2O.
4. 0·2425 Grm. Substanz neutralisirten, nach Will-Varrentrapp verbrannt, 11·1 CC. Säure von obiger Stärke.

In Percenten ausgedrückt:

	Dimethylthioparabansäure $C_5H_6N_2SO_2$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_5	60	37·98	—	—	38·31	—
H_6	6	3·80	—	—	4·20	—
N_2	28	17·72	17·49	—	—	17·76
S	32	20.25	—	20·12	—	—
O_2	32	20·25	—	—	—	—
	158	100·00				

Die Bildung erfolgt gemäss den folgenden Gleichungen:

$$CS\begin{matrix}NHCH_3\\NHCH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} = CS\begin{matrix}NCH_3 - C = NH\\NCH_3 - C = NH\end{matrix}$$

und

$$CS\begin{matrix}NCH_3 - C = NH\\NCH_3 - C = NH\end{matrix} + 2H_2O + 2HCl = 2NH_4Cl +$$

$$+ CS\begin{matrix}NCH_3 - CO\\NCH_3 - CO\end{matrix}$$

Das Thiocholestrophan ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem, mit neutraler Reaction, löslich; Weingeist und Äther nehmen es sehr leicht mit goldgelber Farbe auf. Aus der wässrigen Lösung wurde es einige Male in grossen, äusserst dünnen, dem Cholestrophan ähnlichen Tafeln erhalten, während es aus Äther in wohlausgebildeten Krystallen anschiesst, über welche Herr Professor J. Rumpf folgende vorläufige Mittheilung zu machen die Freundlichkeit hatte:

„Es sind dünne, monokline Täfelchen mit vorwaltender Entwicklung des Endflächenpaares oP. Die Randbegrenzung erfolgt durch sehr schmale Flächen von ∞P und gewöhnlich auch solchen vom Orthopinakoid $\infty P\infty$, weshalb die Tafeln meist sechsseitigen Umriss besitzen, wobei dann die Schnittlinien der Tafel mit den Orthopinakoidflächen parallel gehen zur kürzeren Diagonale des rhombischen Schnittes der Endfläche mit dem Prisma. Die Winkel vom Rhombus der Basis wurden durch mikroskopische Messung erhalten und betragen nahe 71° und 109°. Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene, in welche auch die längere Diagonale des Rhombus der Basis fällt."

Erhitzt schmilzt das Thiocholestrophan bei 112·5° C. und sublimirt fast unzersetzt, wobei es sich zunächst in Form öliger Tropfen ansetzt, die aber alsbald zu feinen Nadeln erstarren. Durch Alkalien wird der Körper quantitativ in Oxalsäure und Dimethylthioharnstoff gespalten, wie folgender Titrirversuch zeigt.

0·191 Grm. Substanz in titrirter Natronlauge gelöst, einige Minuten zum Kochen erhitzt und dann zurücktitrirt, verbrauchten 8·7 CC. Lauge, entsprechend 0·1085 Grm. Oxalsäure.

Berechnet für 100 Theile Thiocholestrophan	Gefunden
56·96% Oxalsäure	56·83%

Erhitzt man die Dimethylthioparabansäure mit in Wasser aufgeschlemmtem kohlensauren Baryt, so liesse sich, falls der Process analog der von Maly und Hinteregger[1] für das Cholestrophan aufgefundenen Gleichung abliefe, eine Spaltung in Dimethyloxamid und Kohlenoxysulfid erwarten:

$$\left.\begin{matrix}CONCH_3\\ CONCH_3\end{matrix}\right\rangle CS + O\ H_2 = CSO + \begin{matrix}CO-NHCH_3\\ CO-NHCH_3\end{matrix}$$

Unter den entwichenen Gasen konnten wohl Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, nicht aber Kohlenoxysulfid mit Sicherheit nachgewiesen werden, dagegen hinterliess das Filtrat vom

[1] Monatshefte f. Chemie, II, pag. 132.

kohlensauren Baryt nach dem Eindampfen Krystalle von Dimethyloxamid, die durch ihr Verhalten leicht als solches zu erkennen waren.

Einwirkung von Silbernitrat auf die Dimethylthioparabansäure. Bildung von Cholestrophan.

Gegen Silbernitrat verhält sich das Thiocholastrophan in gleicher Weise wie die einfach methylirte Säure; nur scheint hier keine Silberverbindung zu existiren, was mit der neutralen Reaction und dem Fehler von ersetzbarem Wasserstoff übereinstimmt.

Die gemischten Lösungen bleiben anfangs klar, schwärzen sich aber bald, besonders rasch beim Erwärmen unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dem Filtrate, aus welchem man das eventuell überschüssig vorhandene Silber durch vorsichtigen Salzsäurezusatz entfernt, lässt sich durch Äther der nun schwefelfreie Körper entziehen, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren bereits vollkommen rein ist. Er stimmte in seinem Verhalten, nach Löslichkeit und Schmelzpunkt (105° C.) mit dem aus Caffeïn gewonnenen Cholestrophan, das mir vorlag, überein und bildete wie dieses grosse, farblose Tafeln, über die mir Herr Professor J. Rumpf Folgendes mitzutheilen die Güte hatte:

„Die ungemein dünnen, durchsichtigen, einzeln glasglänzenden, im Haufwerk aber seidenglänzenden Krystalltäfelchen, haben rhombische Umgrenzung, deren Winkel 62·5° und 117·5° messen. Mit den Diagonalen fallen optische Hauptschnitte zusammen, wovon einer die Ebene der optischen Axen ist."

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2035 Grm. Substanz mit Natronkalk verbrannt, neutralisirten 10·2 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·88 Mgrm. Stickstoff entspricht.

Berechnet für $C_5H_6N_2N_3$	Gefunden
19·72% N	19·45%

Es ist also auch hier die Einwirkung des Silbernitrats auf die geschwefelte Parabansäure ein sehr glatt verlaufender Process, indem sich einfach der Schwefel der letzteren gegen Sauerstoff umtauscht:

$$CS\begin{matrix}NCH_3 - CO\\NCH_3 - CO\end{matrix} + 2AgNO_3 + H_2O = CO\begin{matrix}NCH_3 - CO\\NCH_3 - CO\end{matrix} + 2HNO_3 + Ag_2S$$

Die Ausbeute ist eine fast theoretische.

Über Reactionen der Parabansäuren.

Herr Professor Maly hat mich auf einige Reactionen der Parabansäuren aufmerksam gemacht und die Güte gehabt, mir zu gestatten, das Folgende hier anschliessen zu können:

Die gewöhnliche, sowohl wie die einfach methylirte Parabansäure und das Cholestrophan werden nicht von Bleizucker, auch nicht von Bleiessig gefällt, wohl aber schon in verdünnter Lösung, wenn man Bleizucker und ein paar Tropfen Ammoniak zufügt. Der bei Anwendung von Cholestrophan durch diese Reaction entstehende Niederschlag ist grossflockig und so voluminös, dass er gesammelt und analysirt wurde, weil man anfänglich vermuthete, es sei eine Cholestrophanverbindung. So gaben z. B. 0·1423 Grm. Cholestrophan 1·06 Grm. der trockenen Bleiverbindung, die 86·8% Bleioxyd enthielt, aber nichts anders als ein basisches Bleioxalat war.

Die Empfindlichkeit der Fällung mit Ammoniak und Bleizucker ist so gross, dass sie immerhin als brauchbare Reaction auf die Parabansäuren verwendet werden kann, zumal man früher Oxalsäure und andere Substanzen durch Fällung mit Bleizucker oder Bleiessig entfernen kann.

So geben z. B. 0·098 Grm. Cholestrophan in 250 CC. Wasser gelöst, nach wenigen Sekunden einen reichlichen Niederschlag, wenn man 1 CC. davon mit Bleizucker und einen Tropfen Ammon versetzt. Diese Lösung auf das doppelte, vierfache und sechsfache verdünnt, gibt noch immer in 1 CC. nach einigen Sekunden eine grossflockige Fällung. Also $^5/_{100}$ Milligramme in 1 CC. gelöst oder fünf Hunderttausendstel sind noch gut nachweisbar und und damit ist die Grenze der Reaction nicht erreicht. Eine Verwechslung mit der Trübung, die Bleizuckerlösung für sich mit Ammon nach einiger Zeit gibt, ist nicht möglich, da diese ganz gleichförmig fein ist, während der Niederschlag des basischen Bleioxalates immer grobflockig ist.

Eine andere Reaction, die sich noch eleganter gestaltet und für alle Parabansäuren gilt, die darauf untersucht worden sind, ist folgende: Man löst die Probe in Wasser, setzt Chlorcalciumlösung und einige Tropfen Ammoniak hiezu. Die Flüssigkeit bleibt klar; so wie man aber erwärmt, scheidet sich ein reichlicher in Essigsäure unlöslicher Niederschlag — oxalsaures Calcium — ab. Durch diese Reaction kann man sich natürlich ebenfalls sehr leicht vor einer Täuschung mit schon vorhandener freier Oxalsäure bewahren, oder selbe vorher abtrennen. Die Reaction gilt auch für die Thioparabansäuren.

An folgenden Parabansäuren ist die Reaction geprüft und erhalten worden:

1. Einfache Parabansäure.
2. Monomethylparabansäure.
3. Cholestrophan.
4. Methylthioparabansäure.
5. Dimethylthioparabansäure.
6. Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure) [1].
7. Oxalylphenylthiosinamin (Allylphenylthioparabansäure).[2]
8. Oxalylphenylallylcarbamid (Phenylallylparabansäure).[3]

[1] [2] [3] R. Maly. Derivate des Thiosinamins. Sitzungsber. der Wiener Akademie, Band 57, 2. Abth. 573.

Über Nitroolefine.

Von **L. Haitinger.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1881.)

Durch Behandlung von Trimethylcarbinol mit concentrirter Salpetersäure ist es mir gelungen einen Nitrokohlenwasserstoff, das Nitrobutylen,[1] darzustellen; seitdem habe ich mich mit der weiteren Untersuchung dieses Körpers sowohl als auch seiner Homologen beschäftigt, und obgleich selbe noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich schon jetzt veranlasst, meine bisherigen Resultate zu veröffentlichen, da bereits ein längerer Zeitraum seit der Publication der citirten Abhandlung verflossen ist.

Darstellung von Nitrobutylen aus Isobutylen und Salpetersäure.

Ich habe schon früher angedeutet, dass Nitrobutylen auch durch directe Nitrirung des Isobutylens erhalten werden könne. Man verwendet zweckmässig einen Butlerow'schen Absorptionsthurm, durch welchen man das Gas im langsamen Strome leitet; gleichzeitig lässt man so viel ganz concentrirter Salpetersäure eintropfen, dass das abfliessende Product grün gefärbt ist. Das letztere verhält sich dann in allen Stücken genau so wie das aus Trimethylcarbinol und Salpetersäure erhaltene Rohproduct; nur ist demselben unter gewissen Umständen eine geringe Menge weisser Krystalle beigemengt, welche durch Abdecantiren beseitigt werden. Durch Waschen mit Wasser, Destillation mit Wasserdampf und fractionirte Destillation gelingt es leicht das Nitrobutylen mit allen seinen früher beschriebenen Eigen-

[1] Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften, April-Heft 1878, auch Annalen der Chemie und Pharmacie 193. 366.

schaften zu isoliren; doch ist die Ausbeute durchaus keine befriedigende, da ein grosser Theil des Kohlenwasserstoffes unter Bildung von Kohlensäure, Fettsäure und Aceton (welches aus den Waschwässern abgeschieden und durch Siedpunkt, Bisulfitverbindung etc. genau identificirt wurde) oxydirt wird. Es dürfte sich daher mehr empfehlen, das Butylen erst in tertiären Butylalkohol zu verwandeln, zumal bei diesem auch der Nitrirungsprocess leichter zu controliren ist.

Verbindung $C_4H_8(NO_2)_2$ (Butylendinitrit?).

Die oben erwähnten, bei der Nitrirung des Isobutylens auftretenden Krystalle wurden, nachdem sie durch Absaugen an einer porösen Thonplatte und Stehen im Vacuum von anhängender Mutterlauge befreit worden, direct der Analyse unterworfen.

0·2380 Substanz ergaben 0·2822 CO_2 und 0·1157 H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8(NO_2)_2$
C	32·34	32·43
H	5·40	5·41

Die gefundenen Zahlen stimmen recht gut mit den für $C_4H_8(NO_2)_2$ berechneten und ist die Substanz daher höchst wahrscheinlich mit dem von Guthrie aus Amylen und rauchender Salpetersäure [1] oder Untersalpetersäure [2] erhaltenen $C_5H_{10}(NO_2)_2$ sowie mit dem von Semenoff aus Aethylen und Untersalpetersäure erhaltenen $C_2H_4(NO_2)_2$ [3] homolog. Zu einer weiteren Untersuchung war die erhaltene Quantität zu geringfügig.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrobutylen.

Ich hatte Gelegenheit, die in meiner ersten Mittheilung nur vermuthungsweise mitgetheilten Resultate dieser Reaction durch Anwendung etwas grösserer Quantitäten Material zu verificiren. Nitrobutylen wurde mit dem 4—5fachen Volumen concentrirter

[1] Annalen 116, 248.
[2] Annalen 119, 84.
[3] Jahresbericht 1864, 480.

Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein nicht unbedeutender Druck bemerkbar, der von Kohlensäure herrührte; das Öl war bis auf einen kleinen Rest gelöst und in der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden. Der Rohrinhalt wurde wiederholt unter jeweiligem Nachgiessen von Wasser bis zur Trockene abdestillirt; der Rückstand bestand aus Salmiak, gemengt mit chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin, das an seinen charakteristischen Reactionen erkannt wurde. Die vereinigten Destillate wurden mit Bariumcarbonat am Rückflusskühler gekocht und eine geringe Menge neutraler flüchtiger Körper, wahrscheinlich Aceton und Condensationsproducte desselben, mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Die eingetrocknete Lösung der Bariumsalze wurde mit Alkohol ausgezogen und so ein Bariumsalz erhalten, in welchem, da es noch etwas Chlorbarium enthielt, sowohl Barium als Chlor bestimmt wurden.

0·3113 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2264 $BaSO_4$ und 0·0378 AgCl; es gaben also nach Abzug der dem gefundenen Clorgehalte entsprechenden Menge Chlorbarium einerseits und Bariumsulfat andererseits 0·2839 des organischen Bariumsalzes 0·1957 $BaSO_4$.

Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Ba$
40·53% Ba	39·94% Ba

Der gefundene Percentgehalt weicht nicht sehr von dem für oxybuttersaures Barium berechneten ab. Andererseits wurde in dem in Alkohol ungelösten Theil der Bariumsalze die Gegenwart von Bariumformiat durch qualitative Reactionen sichergestellt, und es musste daher, da letzteres Salz in Alkohol nicht vollkommen unlöslich ist, der Bariumgehalt nothwendig etwas zu hoch gefunden werden. Der Rest des analysirten Bariumsalzes wurde in Zinksalz übergeführt, welches sich als in Wasser sehr schwer löslich erwies und aus diesem endlich durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die freie Säure isolirt, welche die für α Oxyisobuttersäure charakteristische Krystallisationsfähigkeit und den allerdings noch etwas zu niedrigen Schmelzpunkt von 65° (statt 75·7°) zeigte.

Bei der Zersetzung des Nitrobutylen durch Salzsäure waren also gebildet worden: Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure, Ameisensäure, α Oxyisobuttersäure und ein nicht näher definirter neutraler flüchtiger Körper. Die Reaction verläuft demnach einerseits wohl ähnlich wie bei den Nitroparaffinen, nur dass gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure addirt und die hiedurch entstandene α Chlorisobuttersäure durch die weiteren Operationen (Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat) in α Oxyisobuttersäure übergeführt wird. Andererseits wirkt aber auch das Wasser zerlegend; es ensteht Nitromethan, welches weiterhin Ameisensäure liefert und Aceton, welches durch die condensirende Wirkung der Salzsäure obenerwähnte neutrale Körper gibt. Bemerkenswerth ist die Bildung von Ammoniak, dessen Entstehung nach der gegebenen Erklärung eigentlich nicht zu erwarten ist.

Aethylen und Salpetersäure.

Nachdem die directe Nitrirung des Isobutylens gelungen war, lag es nahe, diese Reaction auch auf andere Glieder der Reihe C_nH_{2n} auszudehnen. Über das erste Glied dieser Reihe des Aethylen liegen in dieser Beziehung Angaben vor, welche wenig Aussicht auf Erfolg versprechen. So wird nach Akestorides[1] Aethylen von rauchender Salpetersäure vollständig unter Bildung von Oxalsäure absorbirt. Kekulé[2] erhielt aus Aethylen und Salpeterschwefelsäure einen Körper von der Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_5$, also eine gesättigte Verbindung.

Es gelang mir zwar durch Absorption des Aethylens durch rauchende Salpetersäure im Butlerow'schen Rohre eine geringe Menge eines öligen Productes zu erhalten, aber dieses war äusserst zersetzlicher Natur, ja zerfiel manchmal sogar spontan, wobei es sich unter reichlicher Gasentwicklung in einen Brei von Oxalsäure-Krystallen verwandelte. Den von Kekulé beschriebenen Körper konnte ich nicht rein erhalten, sondern erhielt bei wiederholten Darstellungen verschiedene Analysen-

[1] J. f. praktische Chemie 15, 64.
[2] Berliner Berichte 2, 329.

resultate, was wohl auf ein Gemenge hinweist. Auch das Verhalten des Productes gegen Kalilauge spricht für diese Annahme, da durch dieses Reagens in der Kälte stets nur ein Theil (circa $^1/_2$—$^2/_3$) gelöst wird. Ein Versuch durch Destillation zu einer reinen Verbindung zu gelangen missglückte, indem plötzliche Gasentwickelung und Zertrümmerung des Apparates erfolgte. Auch beim längeren Aufbewahren trat manchmal schon in der Kälte totale Zersetzung ein, wobei Oxalsäure gebildet wurde.

Nitroamylen.

Unter den höheren Gliedern der Reihe C_nH_{2n} ist das Amylen am leichtesten zu beschaffen; da aber die im Handel vorkommenden Amylene nach den Untersuchungen von Wischnegradsky Gemenge sind, wählte ich auch zur Darstellung des Nitroamylens den tertiären Alkohol das Dimethylaethylcarbinol. Die Nitrirung geschah ganz in derselben Weise wie sie bei dem Trimethylcarbinol beschrieben wurde. Es treten dabei auch dieselben Erscheinungen wie dort auf, nur findet beim Waschen des Rohproductes eine weit geringere Gasentwickelung statt, manchmal unterblieb dieselbe gänzlich.

Bei der Destillation des mehrmals gewaschenen Reactionsproductes im Vacuum (14^{mm} Druck) geht die Hauptmenge (nachdem sie einmal von dem begleitenden Harze getrennt) unzersetzt bei 69°—73° über, doch gelang es selbst durch wiederholte sorgfältige Fractionirung nicht zu einer reinen Substanz zu gelangen. Mehrere Analysen zeigten, dass immer ein stickstoffreicherer und kohlenstoffärmerer Körper beigemengt war. Besser gelang die Reinigung durch Destillation bei gewöhnlichem Druck, wobei das Nitroamylen bei 166°—170° übergeht. Doch findet gleichzeitig eine starke Zersetzung statt, bei der neben Stickoxyden Aceton und vielleicht auch Nitroaethan auftreten. Die Analysen des so erhaltenen Körpers ergaben:

I. 0·2264 Grm. Substanz lieferten 0·1623 Grm. H_2O und 0·4337 Grm. CO_2

0·1634 Grm. Substanz lieferten 17 CCN bei 14° und einen auf 0° reducirten Barometerstand von 755·63

II. 0·1982 Grm. Substanz einer anderen Darstellung lieferten 0·1376 Grm. H_2O und 0·3815 Grm. CO_2

III. 0·3239 Grm. einer bei 170—174° siedenden Substanz lieferten 0·2256 Grm. H_2O und 0·6071 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_5H_9NO_2$	Gefunden		
		I	II	III
C	52·17	51·84	52·49	51·12
H	7·83	7·96	7·71	7·74
N	12·17	12·16		

Leider hatte ich durch die fortgesetzten Reinigungsversuche den grössten Theil meines Materiales eingebüsst, so dass mir schliesslich nur mehr wenige Cubikcentimeter davon zu Gebote standen. In Folge dessen sind die weiter unten zu beschreibenden Versuche nicht so vollständig durchgeführt worden wie es zu wünschen gewesen wäre.

Das Nitroamylen ist, in der oben dargelegten Weise bereitet, ein schwachgelb gefärbtes Öl von eigenthümlichem, starken Geruch, wenig schwerer als Wasser und in diesem unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen in jedem Verhältnisse mischbar. Von Ätzkali wird es nur sehr langsam gelöst und zeigt dann mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure deutlich die blaue Farbenreaction V. Meyers gleichzeitig mit einer sehr schwachen rothen. Mit alkoholischem Natron gibt es einen gelben Niederschlag, der seine Entstehung wohl einer tiefergreifenden Zersetzung verdankt, da er weit mehr Natrium enthält als einem Natriumnitroamylen entspricht. Brom vereinigt sich mit Nitroamylen zu einem krystallinischen Bibromür, doch vollzieht sich die Reaction nicht vollkommen glatt, indem Bromwasserstoff gebildet wird. Bei der Behandlung mit Zinnchlorür scheint der Stickstoff des Nitroamylens hauptsächlich als Hydroxylamin abgespalten zu werden, doch liefert das Reductionsproduct mit Chloroform und alkoholischem Kali auch deutlich die Carbylaminreaction, was auf einen Amingehalt hinweist. Die nähere Untersuchung desselben musste ich wegen Mangels an Material auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

Einwirkung von Wasser. Nach 30stündigem Erhitzen von Nitroamylen mit dem 20fachen Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100° verschwand das ursprünglich als schwere Schichte zu Boden gesunkene Öl vollständig, an dessen Stelle waren einige braune Harzflecken ausgeschieden. Aus dem Rohrinhalt konnte durch successive Destillation und Behandlung mit Chlorcalcium ein leichtes Öl abgeschieden werden, das deutlich nach Aceton roch und mit Bisulfitlösung geschüttelt theilweise von dieser aufgenommen wurde und reichlich Krystalle einer Bisulfitverbindung gab. Der ungelöste Theil des Öles war in Wasser schwer, in Alkali leicht löslich und gab dann mit Kaliumnitrit deutlich die rothe Nitrolsäurereaction. Mit Eisenfeile und Essigsäure reducirt entstand ein Amin aus dessen salzsaurer Lösung mittels Platinchlorid mehrere Platindoppelsalzfractionen dargestellt wurden.

0·1511 Grm. der Fraction I gaben 0·0665 Grm. Pt.
0·2148 Grm. der Fraction III gaben 0·0851 Grm. Pt.
0·1312 Grm. der Fraction V gaben 0·0516 Grm. Pt.

Berechnet		Gefunden		
für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	für $(C_2H_5NH_3Cl)_2PtCl_4$	I	III	V
44·24%	39·29%	44·01%	39·61%	39·33%

Es war also Aethylamin gemengt, mit wenig Ammoniak, gebildet worden; Aussehen und Verhalten der Fractionen III—V waren übrigens vollkommen mit dem von Aethylaminchloroplatinat übereinstimmend.

Durch Einwirkung von Wasser auf Nitroamylen entsteht demnach Nitroaethan und ein Keton, das heisst, es tritt eine Spaltung an Stelle der doppelten Bindung ein.

Einwirkung von Salzsäure. Nitroamylen wurde mit dem 5—6fachen Volumen concentrirter Salzsäure durch 15 Stunden erhitzt, wobei sich ziemlich viel eines braunen Harzes abschied. Das Product wurde mit Wasser verdünnt und aus dem Ölbade bis zur Trockene abdestillirt. Durch mehrmals wiederholtes Abdestilliren von neuen Mengen Wasser, wurde der Rückstand von der flüchtigen Säure befreit. Er bestand dann im Wesentlichen aus Salmiak, zeigte aber auch, wenngleich nur sehr

schwach, die Reactionen des Hydroxylamins. Die vereinigten Destillate wurden mit Silbercarbonat digerirt, wodurch drei Fractionen eines Silbersalzes erhalten wurden.

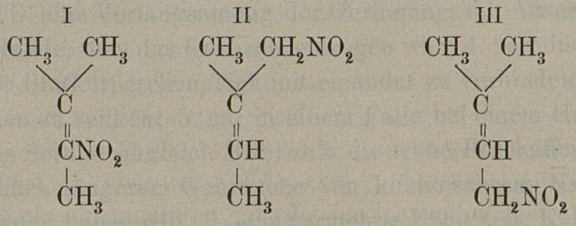
0·1617 Grm. Silbersalz Fraction I lieferten 0·1041 Grm. Ag = 64·38%.

0·1951 Grm. Silbersalz Fraction III lieferten 0·1251 Grm. Ag = 64·12 %.

Für essigsaures Silber berechnet 64·67 %.

Es war also neben Essigsäure keine Säure von höherem Molekulargewichte gebildet worden und hat daher das Nitroamylen bei seiner Zersetzung durch Salzsäure eine vollständige Spaltung erlitten.

Was die anderen bei der Nitrirung des Dimethylaethylcarbinols auftretenden Producte anbelangt, so konnte (in den Waschwassern des rohen Nitroproductes) neben flüchtigen Fettsäuren, Oxalsäure und Dimethylketon auch eine geringe Menge Amylen nachgewiesen werden, welch' letzteres sich leicht in verdünnter Schwefelsäure (1Th. H_2O, 2Th. H_2SO_4) löste und demnach wohl Trimethylaethylen war. Nachdem dieses überhaupt leicht aus dem zur Nitrirung verwendeten tertiären Amylalkohol entsteht, darf man es wohl als die Muttersubstanz des Nitroamylens ansehen und für dieses bleiben dann nur die drei Constitutionsformeln



von welchen I jedenfalls die wahrscheinlichste ist, da substituirende Gruppen immer an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom anzutreten pflegen. Eine weitere Bestätigung findet diese Formel in dem Verhalten des Nitroamylens gegen Natron in dem Auftreten der blauen Farbenreaction, welche nach Formel II und III nicht gedeutet werden kann (allerdings

bei I die Annahme einer Sprengung der doppelten Bindung voraussetzt) und schliesslich auch in den Spaltungen durch Wasser und Salzsäure.

Ich beabsichtige noch einige Reactionen des Nitroamylens weiter zu verfolgen, auch die Einwirkung von Salpetersäure auf Hexylen und substituirte Olefine zu studieren und möchte ich mir diesen Gegenstand noch auf kurze Zeit reserviren.

Schliesslich erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Lieben für den freundlichen Beistand, den er mir bei Ausführung der vorliegenden Arbeit in Rath und That angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natron auf die Zusammensetzung des Blutes.

Von Dr. **D. Dubelir** aus St. Petersburg.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1881.)

Im Jahre 1843 hat Professor Nasse[1] acht Versuche über den Einfluss des mit der Nahrung eingeführten kohlensauren Natrons auf die Zusammensetzung des Blutes mitgetheilt, die er an Hunden und Ziegen angestellt hat, nämlich an vier Hunden, die täglich 1—4 Drachmen kohlensauren Natrons mit gewöhnlicher, halb vegetabilischer, halb animalischer Nahrung bekamen, an zwei anderen Hunden, denen dabei das Kochsalz möglichst entzogen wurde, und zwei Versuche an 2 Ziegen.

In Bezug auf die äussere Beschaffenheit des Blutes fand sich: 1. meist eine hellere Farbe und ein späteres Dunkelwerden; 2. eine grössere Dickflüssigkeit in den Fällen, in denen das Kochsalz vermindert; 3. eine Verlangsamung der Gerinnung, mit Ausnahme bei einem Hunde, dem das Kochsalz entzogen war; 4. verminderte Neigung der Blutkörperchen, sich mit einander zu verbinden und sich zu Boden zu senken; 5. nur in einem Falle bei einem Hunde etwas trübes Serum, obgleich Bostock die trübe Beschaffenheit des Blutes nach längerem Gebrauche von kohlensaurem Natron immer gefunden haben will; 6. eine vermehrte Fähigkeit, Kohlensäure beim Schütteln zu absorbiren.

---

[1] Über die arzneiliche Wirkung des kohlensauren Natrons, namentlich auf die Beschaffenheit des Blutes. Med. Correspond. Bl. rhein. Ärzte Nr. 1, 1843. Schmidts Jahrbücher 1843, Bd. XXXVIII, p. 274.

In Bezug auf die chemischen Veränderungen des Blutes sind Folgendes die Resultate: *A.* Bei den 4 Hunden, denen nebst dem kohlensauren Alkali auch Kochsalz gegeben wurde, war 1. der Wassergehalt des Blutes im Ganzen vermehrt; 2. der des Faserstoffs etwas (um $^1/_7$ im Durchschnitte) vermindert; 3. das Fett in der normalen Menge vorhanden; 4. die Menge der löslichen Salze etwas, aber nicht regelmässig vermindert; 5. unter den einzelnen löslichen Salzen das kohlensaure, sowie das phosphorsaure Alkali in grösserer, die Chloride der Alkalimetalle und auch das schwefelsaure Alkali in geringerer Menge bemerkbar; 6. der Gehalt an Eisen keineswegs schwächer, eher stärker, als sonst, der des Kalkes aber nicht gross. *B.* die Analysen des Blutes der beiden Hunde, denen das Kochsalz möglichst entzogen worden war, stimmen nur in Folgendem überein: 1. in einer grösseren Menge von festen Bestandtheilen; 2 in einer Abnahme des Faserstoffes (um $^1/_5$ im Durchschnitte); 3. in Verminderung des Fettgehaltes, und 4. in einer absoluten oder relativen Zunahme des kohlensauren Alkali in Beziehung auf das phosphorsaure und schwefelsaure Salz, aber nicht auf das Kochsalz. *C.* In zwei an Ziegen angestellten Versuchen wurde das Blut concentrirter, d. h. die festen Bestandtheile und namentlich der Faserstoff walten vor.

Auffallend ist es, dass das kohlensaure Natron in dem Blute des pflanzenfressenden Thieres gerade die entgegengesetzte Wirkung von der hervorbrachte, die im fleischfressenden Thiere beobachtet wurde. Diese Verschiedenheit mag zum Theile wenigstens von der verschiedenen Magenflüssigkeit jener Thierclassen herrühren.

Professor Nasse hat auch an Kaninchen Versuche mit dem kohlensauren Natron angestellt, und gefunden, dass, während bekanntlich bei Menschen die Verdauung geschwächt wird und Abmagerung eintritt, bei Kaninchen nicht die geringste Veränderung im Körpergewichte und in der Verdauung eintritt.

Da das kohlensaure Natron nicht bloss physiologisches Interesse hat als ein normaler Bestandtheil unseres Organismus (Lehmann, Kossel u. A.) und als Verbindung, in welche die mit der Nahrung eingenommenen Salze der Pflanzensäuren übergehen (Wöhler), sondern auch praktisches Interesse für den Arzt besitzt als oft gebrauchtes Medicament und als Bestandtheil vieler

Mineralwässer, so habe ich es unternommen, einige Versuche von Nasse zu wiederholen und namentlich jene, welche folgende Fragen betreffen:

1. Ob durch längeren inneren Gebrauch von kohlensaurem Natron mit der Nahrung sich dasselbe im Blute anhäufe;

2. Ob und in welcher Weise sich dabei die Aschenbestandtheile des Blutes ändern;

3. welchen Veränderungen dabei der Stickstoffgehalt des Blutes unterliegt.

Diese Versuche auszuführen habe ich umsoweniger für überflüssig gehalten, als nicht alle späteren Autoren mit Nasse übereinstimmen, obwohl sie ihre Schlüsse nicht immer auf Blutanalysen, sondern auf klinische Beobachtungen, auf Harnanalysen oder nur auf Reflexionen stützen.

So theilt Verdeil[1] auf Grund seiner Blutanalysen mit, dass durch Gaben kohlensaurer Salze zwar nicht die Menge dieser im Blute, aber wohl die der mit organischen Säuren gebildeten Salze vermehrt werde.

Köhler[2] sagt: „Wird das Blut durch Alkalimissbrauch in die Lage gesetzt, sich andauernd des ihm zugeführten Plus an Alkalien zu entledigen, so macht sich die antiplastische Wirkung der letzteren allmälig geltend, und eine an Scorbut erinnernde, und durch Abmagerung oder gedunsenes Aussehen, Hypostasen etc. zu erkennen gebende Kachexie (von den Franzosen Cachexie alkaline genannt) kömmt zur Entwicklung.“.... und weiter[3]:

„Das Blut stellt seinen normalen Alkaligehalt durch schnelle Elimination des Plus wieder her.“

Beneke[4] gibt an, dass der andauernde Gebrauch kohlensaurer Alkalien die Ernährung herabsetze und chlorotische Zustände im Gefolge habe, und erklärt es für wahrscheinlich, „dass diese chlorotischen Zustände weniger Ursache als Folge der Zunahme der alkalischen Basen im Organismuss sind.“

---

[1] F. Verdeil „Untersuchungen der Blutasche verschiedener Thiere“; Liebigs Annal. 1849, Bd. 69, 89.

[2] Handbuch der phys. Therapeutik 1875, p. 94.

[3] Pag. 99.

[4] „Grundlinien der Pathologie des Stoffwechsels“ 1874, p. p. 69, 378.

Wie Beneke geben auch Rossbach und Nothnagel[1] die Möglichkeit der Anhäufung des kohlensauren Natrons zu, indem sie sagen: ....." erfolgt die Aufsaugung mancher Natriumsalze, wie die des schwefelsauren, kohlensauren Natriums u. s. f. wegen ihres geringen Diffusionsvermögens langsam, so geht andererseits auch ihre Ausscheidung aus dem Blute nicht so schnell von Statten, wie z. B. die der Kaliumsalze. Die Natriumverbindungen können sich mithin leichter in grösserer Menge im Blute anhäufen."

Im Widerspruche mit den genannten Autoren steht Buchheim[2]. Er sagt nämlich Folgendes: „Der Übergang der im Darmcanale befindlichen kohlensauren Alkalien in das Blut ist hauptsächlich abhängig von dem Diffusionsvermögen derselben. Da die doppeltkohlensauren Salze nur ein geringes Diffusionsvermögen besitzen, so gehen sie nur langsam und in beschränkter Menge in das Blut über. Nach der Einführung grösserer Mengen, z. B. von kohlensaurem Natrium gelangt daher eine grössere Quantität des Salzes in den Dünndarm und wirkt hier in derselben Weise wie das Glaubersalz. Daher zeigen grössere Dosen von kohlensaurem Natrium sowie die Alkalisalze organischer Säuren, welche im Darmcanale in kohlensaure Salze umgewandelt werden, eine abführende Wirkung. Dass die abführende Wirkung der doppeltkohlensauren Alkalien etwas schwächer ist, als die des Glaubersalzes, hat wohl seinen Grund in der geringeren Löslichkeit derselben. Je länger nun die doppeltkohlensauren Salze im Darmcanale verweilen, ohne mit dem Darminhalte ausgeleert zu werden, desto grössere Mengen davon können auch allmälig in das Blut übergehen.

Wegen dieses langsamen Überganges der doppeltkohlensauren Salze kann auch, nach Einführung grösserer Mengen davon in dem Darm keine Anhäufung derselben im Blute entstehen" .... und weiter (p. 150) .... „Ob wir im Stande sind, durch den arzneilichen Gebrauch alkalischer Mittel einen bemerklichen Einfluss auf die Alkalescenz des Blutes auszuüben, erscheint noch

---

[1] Handb. d. Arzneimittellehre 1880, p. 11.

[2] Lehrb. der Arzneimittellehre 1878, p. 148.

sehr zweifelhaft. Der langsame Übergang der kohlensauren Alkalien in das Blut und ihre baldige Wiederausscheidung machen eine Anhäufung derselben im Blute nicht wahrscheinlich. Eine solche würde auch noch sehr bald Störungen der verschiedenen Körperthätigkeiten hervorrufen, die wir beim arzneilichen Gebrauche jener Mittel nicht beobachten".

Was die zweite Frage anbelangt, so kann man die Angaben der Autoren in zwei Gruppen eintheilen: in solche, welche den Einfluss des kohlensauren Natrons auf den Säuregehalt der Blutasche, und in solche, welche den Einfluss auf den Gehalt an Basen ins Auge fassen.

So behauptet Lersch[1], dass das kohlensaure Natron die Säuren im Organismus bindet, und sie durch Neutralisation oder Alkalisation (bezüglich der Phosphorsäure) fähig mache, in Salzverbindung in mehrere Säfte überzugehen und durch die Nieren auszutreten. Das Natrium entführt also nach seiner Meinung dem Körper Säuren. (Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure).

Nach Herrmann[2] dagegen scheint der grösste Theil des kohlensauren Natrons unverändert den Organismus zu verlassen; nur ein Theil erscheint im Harne als Phosphat, wozu es jedoch keiner Umsetzung im Stoffwechsel bedarf, da im Harne selbst sich das saure Natriumphosphat mit dem Carbonat zu neutralem Phosphat umsetzen muss, ehe freies Carbonat auftreten kann:

$$2PO_4NaH_2 + CO_3Na_2 = 2PO_4Na_2H + H_2O + CO_2.$$

Endlich sagt Beneke[3], dass man dem Organismus durch alkalische Basen Schwefelsäure in gleicher Weise entziehen könne, wie durch schwefelsaure Alkalien.

In Beziehung auf die Basen handelt es sich hauptsächlich darum, ob überschüssig eingeführtes Natron im Organismus Kali vertreten kann.

---

[1] Lersch: Die phys. u. therap. Fundam. der prakt. Balneologie und Hydrop. p. 664.

[2] Lehrb. d. experm. Toxicologie 1874, p. 187.

[3] L. c. p. 363.

Böcker[1] behauptet auf Grund seiner Untersuchungen mit phosphorsaurem Natron, dass im Organismus Kali durch Natron substituirt werden kann.

Bunge[2] hat gefunden, dass die Kaliausscheidung am Tage der Natronaufnahme vermehrt wird.

Lunin[3], welcher bemerkte, dass von seinen Versuchsthieren diejenigen schneller zu Grunde gingen, welche grössere Mengen von kohlensaurem Natron bekommen hatten, und erklärt dies damit, dass das Natronsalz durch Massenwirkung die anderen Salze aus dem Gewebe verdrängt hatte.

Was die dritte Frage betrifft, so ist nur eine einzige alte Beobachtung von Nasse[4] zu erwähnen, welcher in vier Versuchen gefunden hat, dass das kohlensaure Natron die Menge des Faserstoffes vermindert. Diese Beobachtung hat jedoch nach Nasse's[5] eigener Angabe weit nicht den Werth, den ihr die späteren Autoren beilegen, wenn man bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten die genaue quantitative Bestimmung des Fibrins verbunden ist. Unverständlich ist dabei die herrschende Meinung über den Zusammenhang einer Anhäufung von Alkalien im Blute und gleichzeitige Verminderung des Faserstoffes, denn Nasse[6] sagt ausdrücklich Folgendes:

„Besonders muss ich erinnern an das von mir entdeckte Gesetz im Thierreiche, dass Faserstoff und Alkali in einem geraden Verhältnisse zu einander stehen. Auch ist das sehr gewöhnlich bei Menschen, wo der Gehalt an Faserstoff vermehrt ist, ebenso den der Alkalien vermehrt zu finden."

Zu meinem im Hinblicke auf die oben erörterten Fragen angestellten Untersuchungen diente das der Carotis entnommene Blut von Hunden, welchen während einer bestimmten Zeitdauer mit ihrer aus genügenden Mengen von Fleisch und Brot beste-

[1] Böcker: „Über die phys. Erstwirkung der Phosphors. u. d. phosphors. Natrons." Prager Vierteljahrschr. 1854, Bd. IV, p. 117.

[2] Bunge: „Über die Bedeutg. d. Kochsalzes u. d. Verh. d. Kalisalze im menschl. Organ." Zeitschr. f. Biologie Bd. IX, p. 125.

[3] Lunin: „Über die Bedeutg. der anorg. Salze f. d. Ernähr. d Thieres." Zeitschr. f. phys. Chemie v. Hoppe-Seyler V. Bd., I. Heft, 1881.

[4] Wagner's Handwörterb. d. Physiologie 1842, p. 144.

[5] L. c. p. 171.

[6] L. c. p. 160.

henden Nahrung, täglich eine bestimmte Quantität von krystallisirtem kohlensaurem Natron einverleibt wurde.

Zum Vergleiche wurde auch das Blut von solchen Hunden untersucht, welche dieselbe Nahrung erhielten und unter denselben Bedingungen gehalten wurden, wie die eigentlichen Versuchsthiere, mit dem einzigen Unterschiede, dass ihrer Nahrung kein kohlensaures Natron zugesetzt war.

Ich führte einerseits vollständige Analysen der Asche des Blutes aus, andererseits bestimmte ich die Menge der in dem Blute gelösten festen Bestandtheile und dessen Stickstoffgehalt. Für die Aschenanalyse kam die von A. Jarisch[1] beschriebene Methode in Verwendung. Die Bestimmung des Stickstoffes erfolgte nach der Methode von Dumas unter Benützung des von Professor E. Ludwig beschriebenen Apparates[2] und der von ihm angegebenen Cautelen[3]. Das in ganz kleinen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln verschliessbaren Glascylindern aufgefangene arterielle Blut wurde gewogen, in einem Tiegel gespült, eingedampft, bei 100° bis 110° zum constanten Gewichte gebracht und so der Trockenrückstand bestimmt. Von diesem wurde eine genau gewogene Menge mit Kupferoxyd aufs feinste zerrieben und gemengt, der Verbrennung unterzogen.

A. Aschenanalysen.

I. Normaler Hund, zwei Wochen gefüttert mit Fleisch und Brot, 329·88 Grm. Blut lieferten 2·8478 Grm. (0·86%) Asche; von dieser waren:

a) in Wasser unlöslich.... 0·3664 Grm.
b) „ „ löslich..... 2·4814 Grm.

a) der in Wasser unlösliche Theil bestand aus:

Eisenoxyd	0·2300
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·0553
Kalk	0·0212
Magnesia	0·0171
	0·3236,

[1] Wiener medic. Jahrbüch. Jahrg. 1871 und 1877.
[2] Ber. d. deutsch. chemisch. Gesellschaft in Berlin, XIII, 883.
[3] Wiener med. Jahrbücher Jahrg. 1880.

b) der in Wasser lösliche Theil bestand aus:

Kohlensäure (CO_2)	0·0155
Chlor	0·9314
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·2386
Schwefelsäureanhydrid (SO_3)	0·2242
Kali (K_2O)	0·0703
Natron (Na_2O)	1·2240
	2·7040.

Die Metalle sind sämmtlich als Oxyde berechnet. Da aber ein Theil derselben mit dem vorhandenen Chlor als Chloride verbunden vorkommt, so muss, wenn man aus den Einzelbestimmungen die Gesammtasche berechnen will, die dem Chlor äquivalente Sauerstoffmenge von der Summe in Abzug gebracht werden; wir haben sodann:

Summe der in Wasser unlöslichen Bestandtheile	0·3236
„ „ „ „ löslichen „	2·7040
	3·0276.
Für 0·9314 Grm. Chlor abzurechnende Sauerstoffmenge	0·2099
berechnete Gesammtasche	2·8177
direct gefundene	2·8478.

II. Hund, zwei Wochen gefüttert mit Fleisch, Brot und 3 Grm. Soda per Tag.

302·85 Grm. Blut lieferten 2·8473 Grm. (0·94%) Asche; von dieser waren

a) in Wasser unlöslich.... 0·3404 Grm.
b) „ „ löslich ..... 2·5069 Grm. (berechnet).

a) Der im Wasser unlösliche Theil bestand aus:

Eisenoxyd	0·2312 Grm.
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·0533 „
Kalk	0·0150 „
Magnesia	0·0165 „
	0·3160.

b) Der in Wasser lösliche Theil bestand aus:

Kohlensäure (CO_2)	0·0788
Chlor	0·8598
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·1811
Schwefelsäureanhydrid (SO_3)	0·2040
Kali (K_2O)	0·0682
Natron (Na_2O)	1·1168
	2·5087.

Summe der in Wasser unlöslichen Bestandtheile	0·3160
„ „ „ „ löslichen „	2·5087.
	2·8247
Für 0·8598 Chlor abzuziehender Sauerstoff	0·1938
berechnete Aschenmenge	2·6309
direct gefundene	2·8473.

III. Hund, sechs Wochen gefüttert mit Fleisch und Brot und 5 Grm. Soda per Tag.

405·87 Grm. Blut lieferten 3·4031 Grm. (0·84%) Asche; von dieser waren:

a) in Wasser unlöslich	0.4556
b) in Wasser löslich	2·9475.

a) Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus:

Eisenoxyd	0·3224
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·0551
Kalk	0·0200
Magnesia	0·0234
	0·4209.

b) Der in Wasser lösliche Theil bestand aus:

Kohlensäure (CO_2)	0·0400
Chlor	1·1107
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)	0·3046
Schwefelsäureanhydrid (SO_3)	0·2047
Kali (K_2O)	0·1028
Natron (Na_2O)	1·4992
	3·2620.

Summe der in Wasser unlöslichen Bestandtheile	0·4209
„ „ „ „ löslichen „	3·2620
	3·6829.
Für 1·1107 Grm. Chlor abzurechnender Sauerstoff...	0·2503
berechnete Aschenmenge.....	3·4326
direct gefundene.....	3·4031.

IV. Hund, 30 Klgrm. Gewicht, 6 Wochen gefüttert mit Fleisch und Brot und 6 Grm. Soda pr. die.

244·004 Grm. Blut lieferten 2·0523 (0·84%) Asche; von dieser waren:

a) in Wasser unlöslich.... 0·3505 Grm.
b) „ „ löslich ..... 1·7018 „

a) Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus:

Eisenoxyd.....	0·2554 Grm.
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5).....	0·0639 „
Kalk	0·0150 „
Magnesia.....	0·0138 „
	0·3481.

b) Der in Wasser lösliche Theil bestand aus:

Kohlensäure (CO_2)	0·0744
Cblor.....	0·6128
Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5)..	0·1932
Schwefelsäureanhydrid (SO_3)...	0·1298
Kali (K_2O).....	0·0618
Natron (Na_2O).....	0·9077
	1·9797.

Summe der im Wasser unlöslichen Bestandtheile	0·3481
„ „ „ „ löslichen „	1·9797
	2·3278.
Für 0·6128 Grm. Chlor abzurechnender Sauerstoff...	0·1380
berechnete Aschenmenge.....	2·1898
direct gefundene Aschenmenge	2·0523.

Zusammenstellung der analytischen Resultate für 100 Theile Blutasche.

	I	II	III	IV	Jarisch[1] 1	2	3
Phosphorsäureanhydrid	10·43	8·91	10·48	11·74	13·78	11·85	13·84
Schwefelsäureanhydrid	7·96	7·75	5·96	5·93	4·18	4.72	3·49
Chlor	33·06	32·68	32·36	27·98	31·31	33·76	33·00
Kohlensäure	0·55	3·00	1·17	3·40	—	—	—
Kali	2·50	2·59	3·00	2·82	4·54	3.54	3·90
Natron	43·44	42·45	43·67	41·45	42·03	44·77	43·12
Kalk	0·75	0·57	0·58	0·68	1·03	1·61	1·34
Magnesia	0·60	0·63	0·68	0·63	0·81	0·75	0·68
Eisenoxyd	8·16	8·79	9·39	11·67	9·37	6·58	8·06
	107·45	107·37	107·29	106·30	107·05	107·58	107·43
Für Chlor abzuziehender Sauerstoff	7·45	7·37	7·29	6·30	7·05	7·58	7·43
Summe	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

In 100 Theilen Blut sind enthalten:

	I	II	III	IV	Jarisch 1	2	3
Posphorsäureanhydrid	0·0861	0·0774	0·0886	0·1054	0·1191	0·1062	0·1193
Schwefelsäureanhydrid	0·0680	0·0674	0·0504	0·0532	0·0362	0·0423	0·0298
Chlor	0·2823	0·2839	0·2737	0·2511	0·2705	0·3026	0·2821
Kohlensäure	0·0047	0·0260	0·0099	0·0305	—	—	—
Kali	0·0213	0·0225	0·0253	0·0253	0·0392	0·0318	0·0333
Natron	0·3710	0·3688	0·3694	0·3717	0·3631	0·4012	0·3682
Kalk	0·0064	0·0050	0·0049	0·0061	0·0090	0·0144	0·0114
Magnesia	0·0052	0·0054	0·0058	0·0057	0·0070	0.0067	0·0058
Eisenoxyd	0·0697	0·0763	0·0794	0·1047	0·0809	0·1412	0·0688
Gesammtasche gef.	0·8633	0·9402	0·8385	0·8411	0·8856	0·8971	0·9106
„ ber.	0·8541	0·8687	0·8455	0·8758	0·8643	0·8969	0·8562

[1] Wien. Med. Jahrbücher Jahrg. 1877, H. I., p. 59.

Ob sich die alkalische Beschaffenheit des Blutes jener Thiere, die mit ihrer Nahrung kohlensaures Natron aufnahmen, quantitativ geändert hat, wird man am besten beurtheilen können, wenn man die Summe der Säureäquivalente (mit Ausschluss der Kohlensäure) mit der Summe der Basenäquivalente des löslichen Theiles der Blutasche vergleicht; die folgende Tabelle enthält eine diesbezügliche Zusammenstellung, welche sowohl meine als auch die von Jarisch[1] ausgeführten Analysen umfasst. Die Rechnungen für diese Tabelle sind unter der von Bunsen[2] gegebenen Voraussetzung angestellt, dass die Phosphorsäure als Salz von der Form Na_2HPO_4 in dem löslichen Theile der Asche erscheint.

	I	II	III	IV	Jarisch 1	Jarisch 2	Jarisch 3
Chlor.....	0·02624	0·02422	0·03129	0·01726	0·02435	0·02038	0·02953
Phosphorsäure	0·01008	0·00765	0·00858	0·00544	0·00940	0·00588	0·00974
Schwefelsäure	0·00560	0.00510	0·00512	0·00324	0·00289	0·00253	0·00278
Kali.....	0·00151	0·00145	0·00219	0·00131	0·00267	0·00162	0·00264
Natron.....	0·03948	0·03602	0·04836	0·02928	0·03743	0·03095	0·04425

Nach dieser Tabelle gestaltet sich das Verhältniss zwischen den Summen der Säure- und Basenäquivalente, wie folgt:

	I	II	III	IV	Jarisch 1	Jarisch 2	Jarisch 3
Säureäquivalent ...	1	1	1	1	1	1	1
Basenäquivalent ...	1·063	1·089	1·124	1·175	1·094	1·131	1·115

B. Stickstoffbestimmungen.

5. Normaler Hund von 25 Klgrm. Gewicht; gefüttert mit Brot und Fleisch durch zwei Wochen.

---

[1] L. c.

[2] Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser 1874, pg. 14.

6·1874 Grm. Blut gaben 1·2317 Grm. (19·9%) festen Rückstand. Davon wurden 0·2585 Grm. zur Stickstoffbestimmung verwendet und gaben folgende Zahlen:

$V = 31·75$ CC.
$t = 8·8°$ C.
$b = 755$ Mm.

entspricht reducirt auf 0° und 760 Mm.: 27·81 CC. N.

6. Normaler Hund von 4 Klgrm. Gewicht, zwei Wochen gefüttert mit Brot und Fleisch.

3·6419 Grm. Blut gaben 0·6737 Grm. (18·5%) festen Rückstand. Davon gaben 0·2026 Grm:

$V = 26·5$ CC.
$t = 14·2°$ C.
$b = 738$ Mm.

reducirt auf 0° und 760 Mm.: 24·12 CC. N.

7. Für diese Bestimmung wurde das Blut des Hundes IV verwendet.

6·2666 Grm. Blut gaben 1·5163 (24·2%) festen Rückstand. Davon gaben 0·4605 Grm.:

$V = 63·8$ CC.
$t = 12·0°$ C.
$b = 747·5$ Mm.

reducirt auf 0° und 760 Mm.: 59·3 CC. N.

8. Kleiner Hund, 2 Klgrm. Gewicht, noch jung; gefüttert mit Fleisch und Brot und 0·5 Grm. Soda täglich.

6·1473 Grm. Blut gaben 1·0924 (17·8%) festen Rückstand. Davon 0·4144 Grm. verwendet:

$V = 55·6$ CC.
$t = 13·0°$ C.
$b = 742·5$ Mm.

reducirt auf 0° und 760 Mm.: 51·07 CC. N.

Die folgende Tabelle enthält die in den vier Versuchen gefundenen Werthe für den Gehalt an festen Bestandtheilen, sowie an Stickstoff (Eiweisskörpern) auf 100 Theile Blut berechnet; den von mir gefundenen Werthen habe ich noch die von Forster[1] beigefügt, welche sich auf einen mit vollständiger Nahrung gefütterten Hund beziehen.

[1] Zeitschr. f. Biolog. Bd. IX, p. 363.

	Feste Bestandtheile	N.	
Vollständige Nahrung	22·2	3·22	(Forster)
Normaler Hund	19·9	2·69	
Normaler Hund	18·5	2·77	
Nach 6wöchentlichem Gebrauche von 6 Grm. Soda täglich	24·2	3·90	
Nach 3wöchentlichem Gebrauche von 0·5 Grm. Soda täglich	17·8	2·75.	

Auf Grund dieser allerdings geringen Zahl von Analysen lassen sich folgende Schlüsse ziehen (zunächst für den Organismus des Hundes):

1. Die alkalische Beschaffenheit der Blutasche erfährt bei fortdauerndem Gebrauche grösserer Gaben von Soda eine kleine, immerhin aber merkliche Vergrösserung, die mit der täglichen Menge der eingeführten Soda und der Zeitdauer, während welcher sie eingeführt wird, wächst.

2. Kali wird in der Blutasche nicht durch Natron substituirt.

3. Natron wird im Blute nicht angehäuft.

4. Der Eisengehalt wird, wie schon Nasse bemerkt, nicht vermindert.

5. Der Gehalt des Blutes an festen Bestandtheilen, sowie an Stickstoff (Eiweiss) wird durch den innerlichen Gebrauch von Soda nicht in solchem Grade verändert, dass er die normalen Grenzen überschritte, welche letzteren allerdings sehr schwankend gefunden wurden.

So fand Collard de Martigny ..... 17·6% [1]
„ „ Forster .. .. 22·2%.

[1] Nasse l. c.

Über das Hexylen aus Mannit.

Von Dr. **Julius Domac.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1881.)

Von den bis nun dargestellten Kohlenwasserstoffen der Fettkörperreihe von der Formel C_6H_{12} ist wohl das Hexylen aus Mannit der am besten bekannte Körper und dennoch scheint die Frage nach seiner chemischen Constitution noch nicht endgiltig entschieden zu sein; denn wenn auch einerseits Erlenmeyer und Wanklyn[1], sowie Schorlemmer[2] und O. Hecht[3] auf Grund ihrer Arbeiten diesem Hexylen eine normale Constitution (d. h. ohne Seitenketten) zuerkennen, so stehen wieder anderseits dieser Ansicht die Resultate der Oxydationsversuche dieses Körpers von Chapman und Thorp[4], sowie die Arbeiten von Bouchardat und Pabst[5] über den Mannit selbst gegenüber, welche mit dieser Annahme nicht in Einklang zu bringen sind.

Diesen Thatsachen gegenüber schien mir eine erneuerte Untersuchung über die chemische Constitution des Hexylens aus Mannit nicht unwichtig zu sein.

Bevor ich jedoch zur Darlegung meiner Versuche und deren Resultate übergehe, sei es mir gestattet, meine Darstellungsmethode des Hexylens kurz zu beschreiben, da dieselbe in einigen Momenten von der von Erlenmeyer und Wanklyn und O. Hecht[6] angegebenen nicht unbedeutend abweicht.

Erlenmeyer und Wanklyn wählen die Menge von Jod, respective Jodwasserstoff zur Reduction des Mannits folgender

---

[1] Annal. d. Pharm. CXXXV, p. 149.

[2] Annal. d. Chem. und Pharm. CLXI, p. 275.

[3] Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1878, p. 1420 und 1152.

[4] Annal. d. Chem. und Pharm. CXLII, p. 182.

[5] Compt. rend. XCI, 728.

[6] Jahresber. 1873, 337.

Formelgleichung entsprechend:

$$C_6H_{14}O_6 + 11JH = C_6H_{13}J + 6H_6O + 10J,$$

wonach diese Autoren zur Zersetzung von 50 Grm. Mannit 383·8 Grm. Jod, oder entsprechend Jodwasserstoffsäure benöthigen und trotzdem dieselben stets Phosphor mit einwirken lassen, so ist es dennoch bei so grossen Jodmengen fast unmöglich, die Ausscheidung desselben und die dadurch bedingte Verkohlung des Mannits zu verhindern, was auch die Ursache war, warum nie mehr als 24 Grm. Mannit in einer Operation ohne die Ausbeute an Jodür zu verringern, zersetzt werden konnten. O. Hecht wendet zwar bei der Reduction des Melampyrits oder Mannits bedeutend geringere Jodmengen an, doch scheint es mir vortheilhaft zu sein, noch weniger Jod in Action treten zu lassen, hingegen aber das Wasserquantum etwas grösser zu wählen; auch kann der von O. Hecht angewandte amorphe Phosphor gänzlich weggelassen werden, da derselbe nur unnöthiger Weise das Destillat verunreinigt.

Ich brachte für 50 Grm. Mannit nur 75 Grm. Jod in Reaction, ein Quantum, welches dem Verhältnisse von einem Moleküle Mannit auf zwei Moleküle Jodwasserstoff, welches eigentlich nur 69·7 Grm. Jod erfordern würde, annähernd entspricht, dazu 130 CC. Wasser und so viel gewöhnlichen Phosphor als nothwendig erscheint, um die Ausscheidung von Jod zu verhindern.

Ich operirte in der Weise, dass ich in eine tubulirte Retorte die genannte Menge Jod und Wasser brachte, und hierauf unter gelindem Erwärmen so lange Phosphor zusetzte, bis sämmtliches Jod in farblosen Jodwasserstoff übergeführt war. Hierauf setzte ich 25 Grm. Mannit zu und führte die Destillation, während durch den Tubus der Retorte ein rascher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit durchgeleitet wurde, so lange fort, als noch Hexyljodür überging. Nach dem Erkalten wurden nun weitere 25 Grm. Mannit in die Retorte gebracht, die in die Vorlage übergegangene Jodwasserstoffsäure wieder hinzugefügt und die Destillation in derselben Weise zu Ende geführt. Trat während der Destillation eine Braunfärbung des Retorteninhaltes von ausgeschiedenem Jod ein, so wurde sofort etwas Phosphor zugesetzt, so dass derselbe stets im Ueberschusse vorhanden war.

Ich konnte in dieser Weise auch 100 Grm. Mannit in einer Operation zersetzen, ohne dass die Ausbeute an Jodür unter 85 bis 95% der theoretischen Menge herabsank, während ich nach der Methode der angeführten Autoren viel weniger befriedigende Resultate erhielt, besonders nach dem Erlenmeyer und Wanklyn'schen Verfahren mit dem Verhältnisse von einem Moleküle Mannit auf 11 Moleküle Jodwasserstoff trat stets gänzliche Verkohlung des Mannits ein.

Neben Hexyljodür entsteht stets eine kleine Menge eines lichtgelb gefärbten äusserst dickflüssigen Körpers, welcher im Rückstand bleibt, in Äther und Alkohol leicht, in Wasser jedoch gänzlich unlöslich ist. Möglicherweise ist derselbe ein Phosphorsäureäther, auf dessen nähere Untersuchung ich jedoch nicht einging.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Jodür wurde nun, nachdem es durch Eintragen von Jod von Phosphor befreit war, mit alkalischem Wasser gewaschen, im Wasserdampfstrome destillirt und so rein erhalten.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Hexyljodürs aus Mannit wurden von seinen Entdeckern Erlenmeyer und Wanklyn hinreichend beschrieben, ich will nur noch erwähnen, dass dasselbe der Victor Meyer'schen Reaction unterworfen, die für die secundären Jodide charakteristische Blaufärbung zeigt, und dass sich dasselbe mit Quecksilber nicht verbindet, wodurch der Beweis hergestellt ist, dass nebenher kein ungesättigtes Jodür entsteht.

Zur Überführung des Hexyljodürs in Hexylen wurde dasselbe in Partien von 200 Grm. der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler unterworfen. Nach zweistündiger Einwirkung wurde die alkoholische Lösung von Hexylen und des bei der Reaction in geringer Menge entstandenen Hexyläthyläthers abdestillirt und mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch das Hexylen und der Äther abgeschieden wurden. Hierauf wurde mit dem Scheidetrichter getrennt, über Chlorcalcium getrocknet, fractionirt, destillirt und so das Hexylen leicht vom Äther und von den Spuren des der Zersetzung entgangenen Jodürs getrennt und ganz rein erhalten.

Der Elementaranalyse unterworfen, gab mein Product ganz befriedigende Zahlen und ebenso bewies ein quantitativ durch-

geführter Bromadditionsversuch die Reinheit desselben 1·023 Grm. Hexylen addirten 2·041 Grm. Brom, während die Theorie 1·948 Grm. verlangt.

Additionsversuch von Chlorwasserstoff zu C_6H_{12}.

Schorlemmer[1] fand schon, dass die beiden Heptylene aus amerikanischem Petroleum sich gegen Chlorwasserstoff verschieden verhalten. Eines derselben addirt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur, das andere erst bei stärkerem Erhitzen. Morgan[2] stellte hierauf aus dem gechlorten Hexan des Petroleums zwei Hexylene dar, deren sonst unmögliche Trennung ihm auf diesem Wege gelang. Die aus diesen beiden Hexylenen dargestellten Hexylalkohole lieferten in der That auch bei der Oxydation verschiedene Producte. Le Bel[3] stellte ähnliche Versuche mit dem Hexylen aus Erdpech an.

Um zu untersuchen, ob bei der Reduction des Mannits mit Jodwasserstoff nicht ebenfalls zwei Jodüre und dem entsprechend auch bei der Zersetzung derselben zwei Hexylene entstehen, die vielleicht auf diesem Wege getrennt werden könnten, sowie um überhaupt Aufschluss über das Verhalten des Hexylens aus Mannit gegen Chlorwasserstoff zu erhalten, wurde nachstehender Versuch angestellt:

10 Grm. Hexylen wurden mit bei 0° C. gesättigter Chlorwasserstoffsäure in ein Rohr eingeschlossen und in einem kühlen Raume wochenlang sich selbst überlassen. Hierauf wurde das Rohr geöffnet und die oben schwimmende Schichte, welche sich, ausser dem Geruche nach, nicht merklich verändert hatte, abgehoben, mit Wasser von anhängender Chlorwasserstoffsäure gewaschen, hievon getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt zeigte sogleich, dass eine Addition von Chlorwasserstoff stattgefunden hatte, denn er lag dem Monochlorhexan Schorlemmer's[4] aus Petroleum sehr nahe. Die Entstehungsweise dieses Additionsproductes liess wohl

---

1 Annal. d. Chem. und Pharm. CLXVI, p. 177.
2 Liebig's Annal. CLXXVII, p. 304.
3 Bull. soc. chim. XVIII, p. 147.
4 Annal. d. Chem. und Pharm. CLXI, p. 275.

über seine Natur keinen Zweifel und eine Chlorbestimmung, ausgeführt mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ergab auch die erwarteten Zahlen.

0.7953 Grm. Substanz gaben 0·952 Grm. Chlorsilber oder procentisch:

Gefunden	Berechnet
29·58	29·46.

Das aus dem Hexylen des Mannits durch Addition von Chlorwasserstoff dargestellte Monochlorhexan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche dem Petroleum ähnlich riecht, bei 123·5° C. (uncorrigirt) siedet und ein specifisches Gewicht von 0·871 bei einer Temperatur von 24° C. zeigt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Die Addition von Chlorwasserstoff zu dem Hexylen aus Mannit geht bei gewöhnlicher Temperatur in oben beschriebener Weise so glatt und vollständig vor sich, dass dieses Verfahren eine sehr zweckmässige Darstellungsmethode für das Monochlorhexan abgibt.

Dieser Versuch beweist, dass die Bildung zweier Hexylene nicht stattgefunden hat, und dass somit das aus dem Hexyljodür des Mannits in beschriebener Weise gewonnene Hexylen ein vollständig einheitlicher Körper ist.

Oxydationsversuche.

Auf die nun zu beschreibenden Oxydationsversuche legte ich besonderes Gewicht, da es vollkommen gerechtfertigt erscheint, aus den hiebei erhaltenen Producten einen Schluss auf die chemische Constitution des Hexylens aus Mannit zu ziehen. Es wurden daher diese Versuche unter verschiedenen Bedingungen und stets mit einer grösseren Menge Hexylens durchgeführt, um die Producte der Oxydation sicher constatiren zu können.

Ich verwendete zu jedem Versuche 8 bis 10 Grm. Hexylen, welche zu je 2 Grm. mit der entsprechenden Menge des Oxydationsmittels in Röhren eingeschlossen wurden. Als oxydirende Agentien benützte ich der Reihe nach freie Chromsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, übermangansaures Kalium in

saurer und alkalischer Lösung, und schliesslich Salpetersäure. Die Menge des angewandten Oxydationsmittels wurde stets in dem Verhältnisse gewählt, dass auf ein Molekül Hexylen vier Sauerstoffatome zur Einwirkung kamen. Gegen freie Chromsäure sowie gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure erweist sich das Hexylen ziemlich resistenzfähig, und musste bis zur vollständigen Reduction des Oxydationsmittels 60 bis 70 Stunden auf 120° C. im Luftbade erhitzt werden.

Anders verhält sich das Hexylen gegen Kaliumpermanganat. Dieses äussert seine oxydirende Wirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach ein- bis zweitägigem Stehen der Rohre war die Einwirkung stets vollständig beendigt. Salpetersäure, welche ich von der Dichte 1·25 anwandte, wirkte bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach vielen Tagen nicht merklich ein. Jedoch schon nach zweistündigem Erhitzen im Luftbade auf 85 bis 90° C. war das Hexylen in einen grünlich gefärbten Nitrokörper verwandelt, welcher sich am Boden der Rohre absetzte. Ich öffnete hierauf die Rohre, liess die entstandene Kohlensäure austreten, und erhitzte weiter im Luftbade durch 8 Stunden auf 90° C., nach welcher Zeit die Oxydation vollständig beendet war, was sich dadurch bemerkbar machte, dass weder mehr unverändertes Hexylen noch Nitrokörper in den Rohren vorhanden war.

Bei allen Versuchen wurde das beim Öffnen der Rohre austretende Gas durch seine Einwirkung auf vorgelegtes Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Der Röhreninhalt wurde hierauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und der Destillation unterworfen. Das schwefelsäurefreie sauer reagirende Destillat wurde mit Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction behandelt, hernach eingedampft und die Silbersalze der durch die Oxydation entstandenen Säuren fractionirt krystallisiren gelassen. Im Destillationsrückstande wurde auf fixe Säuren geprüft, doch konnte keine von denselben nachgewiesen werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden die flüchtigen Säuren in ähnlicher Weise gewonnen und ihre Silbersalze dargestellt. Bei diesem Versuche konnte überdies von fixen Säuren Bernsteinsäure sicher nachgewiesen und auch frei isolirt werden; dieselbe wurde an allen ihren charakteristischen Reactionen, hauptsächlich

nach ihrer bekannten Eisenreaction erkannt. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die Abwesenheit dieser Säure erklärt sich wohl dadurch, dass ich mit keinem Überschusse an Salpetersäure oxydirte, und dass daher vorzüglich nur die bei der Oxydation entstandene Buttersäure zu Bernsteinsäure weiter oxydirt wurde, während die mitentstehende Essigsäure doch resistenzfähiger ist.

Zur Analyse wurden die Silbersalze zuerst im Vacuum und dann im Trockenschranke bei 100° C. getrocknet, und hierauf durch Glühen die Menge des zurückgebliebenen metallischen Silbers bestimmt. Ich muss noch bemerken, dass die erste Fraction bei allen Oxydationsversuchen beim directen Herauskrystallisiren gewöhnlich nahe an 60% Silber enthielt, und dass dieselbe stets erst nach wiederholtem Umkrystallisiren oder nach öfterer Behandlung mit zur Lösung ungenügenden Mengen von Wasser ein Salz ergab, welches den angegebenen Silbergehalt zeigte. Es erklärt sich dadurch die verältnissmässig grosse Differenz des Silbergehaltes zwischen der ersten und zweiten Fraction bei allen Oxydationsversuchen.

Nachdem sich bei allen Oxydationsversuchen dieselben Säuren als Producte der Einwirkung der Oxydationsmittel nachweisen liessen, mit Ausnahme bei der Oxydation mit Salpetersäure, bei welcher noch Bernsteinsäure gefunden wurde, so gibt umstehende Tabelle die kürzeste Übersicht derselben.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass bei der Oxydation des Hexylens Buttersäure und Essigsäure entstanden sind, wie dies auch O. Hecht in seiner eingangs citirten Arbeit gefunden hatte. Es steht dies im Widerspruche mit den Angaben Chapmann und Thorp's, welche neben Essigsäure und Kohlensäure Propionsäure finden.

Neben der Trennung der entstandenen flüchtigen Säuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Silbersalze, wurde noch in zwei Fällen, nämlich bei einer Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und bei einer mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung die Trennung der Säuren durch fractionirte Absättigung mit kohlensaurem Natrium durchgeführt. Bei der erstgenannten Oxydation wurden 10, bei der letzteren 9 Natriumsalzfractionen erhalten. Die erste Fraction wurde in beiden

Oxydationsmittel	Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Percenten
Freie Chromsäure .	1	0·242	0.1345	55·57
	2	0·4802	0·2955	61·53
	3	0·2595	0·163	62·81
	4	0·2685	0·169	62·94
	5	0·407	0·257	63·14
	6	0·340	0·215	63·23
	7	0·259	0·166	64·09
Kaliumdichromat und Schwefelsäure	1	0·318	0·177	55·66
	2	0·3745	0·2285	61·01
	3	0 4695	0·2875	61·25
	4	0·3225	0·201	62·32
	5	0·355	0·2215	62·39
	6	0·1825	0·115	63·01
	7	0·2054	0·1315	64·02
Kaliumpermanganat in saurer Lösung .	1	0·221	0·123	55·65
	2	0·2057	0·129	62·71
	3	0·1836	0·1156	62·96
	4	0·344	0·2168	63·02
	5	0·1635	0·1034	63·24
	6	0·2543	0·1643	64·60
Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung	1	0·3165	0·1769	55·89
	2	0·266	0·165	62·03
	3	0·227	0·141	62·11
	4	0·3175	0·1975	62.20
	5	0·254	0·1595	62·79
	6	0·1815	0·115	63·36
	7	0·1935	0·124	64·08
Salpetersäure	1	0·325	0·186	57·20
	2	0·3625	0·221	60·96
	3	0.2123	0·132	62·17
	4	0·339	0·214	63·12
	5	0·182	0·1157	63·57
	6	0·2044	0·1311	64·13

Fällen als schwefelsaures Natron, die letzte hingegen wieder als Silbersalz bestimmt.

Die Analysen gaben die gleichen Zahlen wie die äussersten Fractionen in obiger Tabelle.

Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

1. Fraction. 0·3113 Grm. Substanz gaben 0·2685 Grm. schwefelsaures Natrium; in Percenten 27·94 Natrium.

10. Fraction. 0·222 Grm. Substanz gaben 0·123 Grm. metallisches Silber; in Percenten 55·40.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

1. Fraction. 0·4539 Grm. Substanz gaben 0·3941 Grm. schwefelsaures Natrium; in Percenten 28·11 Natrium.

9. Fraction. 0·2585 Grm. Substanz gaben 0·144 Grm. metallisches Silber; in Percenten 55·70.

Für Natriumacetat verlangt die Theorie 28·05% Natrium und für buttersaures Silber 55·38% Silber.

Es blieb nun nur noch zu ermitteln, ob nicht bei diesen Oxydationsversuchen ausser den genannten zwei flüchtigen Säuren auch noch Propionsäure entstanden sei. Zu diesem Zwecke wurden die Natriumsalze in Silbersalze übergeführt, diese mit allen Mittelfractionen der Silbersalze der ersteren Oxydationen vereinigt und ihre Lösung wieder fractionirt krystallisirt.

Die Analysen der in dieser Weise erhaltenen 10 Fractionen sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Percenten
1	0·2525	0.1513	59·92
2	0·218	0·1313	60·22
3	0·247	0·151	61·13
4	0·2529	0·1574	62·27
5	0·3050	0·194	63·27
6	0·242	0·154	63·63
7	0·3138	0·200	63·76
8	0·2515	0·1605	63·81
9	0·3265	0·2085	63·85
10	0·2539	0·1638	64·51

Die ersten vier Fractionen, welche nach ihrem Silbergehalte, wie ihn obige Tabelle zeigt, möglicherweise Propionsäure enthalten konnten, wurden durch weitere fractionirte Krystallisation wieder in mehrere Fractionen zerlegt, deren Silbergehalt die Vermuthung der Anwesenheit dieser Säure wohl gänzlich ausschliesst.

Es zerfällt die Fraction		Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Percenten
1	I	0·191	0·1099	57·53
	II	0·1898	0·111	58·48
	III	0·2121	0·1275	60·11
	IV	0·2475	0·152	61·41
2	I	0·1975	0·115	58·22
	II	0·2035	0·1236	60·73
	III	0·2845	0·1748	61·44
3	I	0·2365	0·1425	60·25
	II	0·2605	0·160	61·42
	III	0·2125	0·1337	62·91
4	I	0·235	0·1431	60·89
	II	0·2065	0·1285	62·22
	III	0·2335	0·1475	63·16
	IV	0·224	0·1428	63·75

Aus allen diesen angeführten analytischen Daten geht wohl mit Gewissheit hervor, dass die Oxydationsproducte des Hexylens aus Mannit Buttersäure und Essigsäure sind. Für das Silbersalz der ersteren verlangt die Theorie 55·38 und für das der letzteren 64·67% metallisches Silber.

Die Bernsteinsäure, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure, und die Kohlensäure, welche in allen Fällen nachgewiesen wurde, sind gewiss nur Producte einer tiefer greifenden Oxydation der entstandenen fetten Säuren.

Um nun zu constatiren, ob die bei den Oxydationen des Hexylens entstehende Buttersäure normale oder Isobuttersäure ist, wurden die Silbersalze aller Oxydationen, deren Silbergehalt für Buttersäure stimmte, vereinigt, in das Kalksalz übergeführt, und eine kalt gesättigte Lösung desselben in ein Röhrchen eingeschmolzen. Beim Erhitzen schied diese Lösung eine nicht unbedeutende Menge von Krystallschuppen aus, welche sich beim Erkalten wieder vollständig auflösten. Nachdem dieses Verhalten eine charakteristische Eigenschaft des normalen buttersauren Kalkes ist, so besteht kein Zweifel, dass die bei der Oxydation des Hexylens aus Mannit enstandene Buttersäure die normale Constitution besitzt.

Eine Krystallwasserbestimmung dieses Salzes konnte ich nicht vornehmen, da dasselbe mit etwas Chlorcalcium verunreinigt war.

Additionsversuch von unterchloriger Säure zu C_6H_{12}. Darstellung und Oxydation des secundären Hexylalkohols.

Zu einer nach den Angaben von Butlerow[1] frisch bereiteten Lösung von unterchloriger Säure, welche über Asbest klar filtrirt war, wurden 40 Grm. Hexylen hinzugefügt. Anfangs schwamm das Hexylen als leichtere Schichte obenauf, beim Schütteln vereinigte sich dasselbe jedoch rasch und vollständig unter leichter Erwärmung mit der unterchlorigen Säure zu einem Chlorhydrin, welches bald als schwere ölige Schichte zu Boden sank.

Das in dieser Weise erhaltene Chlorhydrin wurde mit Wasser gewaschen, um es von anhängender unterchloriger Säure zu befreien, im Wasserdampfstrome destillirt, vom Wasser getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und so rein erhalten.

Das Chlorhydrin des Hexylens aus Mannit ist ein farbloses Liquidum, schwerer als Wasser und besitzt einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch, für welchen sich kein Analogon anführen lässt. In Wasser ist dasselbe nahezu unlöslich, in Essigsäure löst es sich jedoch gut auf. Ein Versuch, dasselbe unter

[1] Annal. d. Chem. und Pharm. CXLIV, p. 24.

gewöhnlichen Umständen zu destilliren, endete mit der vollständigen Zersetzung des Körpers. Bei 85° C. warf es einige Blasen und färbte sich gelb, während das Thermometer rapid bis 140° C. und darüber stieg, wobei jedoch unter Entwicklung von Chlorwasserstoff vollständige Decomposition eintrat.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·3605 Grm. Chlorhydrin geben 0·3802 Grm. ClAg; in Percenten:

Gefunden	Berechnet
26·08	26·007.

Das Chlorhydrin wurde nun mit Essigsäure und Eisenfeile reducirt und der hiebei gewonnene Hexylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen.

Zu dem Behufe wurde das Chlorhydrin in 50percentiger Essigsäure gelöst, Eisenfeile in doppelter Menge als zur vollständigen Reduction nothwendig ist hinzugefügt und circa 14 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde zur Beendigung der Reaction durch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt und dann abdestillirt. Bei der nun folgenden Übersättigung des Destillates mit Ätzkali und kohlensaurem Alkali schied sich schon der grösste Theil des Hexylalkohols aus. Dieser wurde abgehoben und die wässerige Lösung nochmals der Destillation unterworfen, wobei aus den zuerst übergegangenen Partien noch etwas Hexylalkohol gewonnen wurde. Dieser Hexylalkohol wurde nun, um etwa mitentstandenes essigsaures Hexyl zu zerlegen, mit Kalilauge anhaltend gekocht, hierauf von der Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt destillirt. Nach zweimaliger fractionirter Destillation siedete der bei weitem grösste Theil bei 136—138° C. Unter 136° C. gingen nur wenige Tropfen und über 138° C. auch nur eine ganz kleine Menge über.

Der in beschriebener Weise dargestellte Hexylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von äusserst angenehmem an Pfeffermünze erinnernden Geruch, zeigt den Siedepunkt von 136 bis 138° C. und gibt mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein festes Hexylat.

Obwohl über die alkoholische Natur dieses Körpers kein Zweifel obwalten konnte, so wurde derselbe dennoch der Elementaranalyse unterworfen, welche die für Hexylalkohol berechneten Zahlen im Kohlenstoff und Wasserstoff ergab, und so gleichzeitig einen Beweis für die Reinheit des Productes lieferte.

0·2529 Grm. Substanz gaben 0·6515 Grm. CO_2 und 0·313 Grm. H_2O. In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	70·22	70·58
H	13·95	13·72.

Zur Oxydation wurden 6 Grm. Hexylalkohol in zwei Rohre mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure eingeschlossen und bis zur vollständigen Reduction des Oxydationsgemisches durch 36 Stunden hindurch im Luftbade auf 100 bis 120° C. erhitzt. Hierauf wurden die Rohre geöffnet und das austretende Gas durch vorgelegtes Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Der Röhreninhalt wurde abdestillirt, das schwefelsäurefreie, sauer reagirende Destillat mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction behandelt, und hierauf die Silbersalze der durch die Oxydation entstandenen Säuren durch fractionirtes Krystallisiren erhalten.

Die Analysen dieser Silbersalze enthält folgende Tabelle:

Fraction	Analysirte Menge des Salzes	Silberrückstand	Silbergehalt in Percenten
1	0·2995	0·167	55·75
2	0·191	0·1098	57·48
3	0·215	0·126	58·60
4	0·2665	0·157	58·91
5	0·231	0·143	61·90
6	0·2275	0·1455	63·95

Aus obigen Zahlen geht ohne Zweifel hervor, dass die Oxydationsproducte dieses Hexylalkohols Buttersäure und Essigsäure sind, dass also dieser Alkohol seiner Natur nach ein secundärer ist, aus welchem bei der Behandlung desselben mit Oxydationsmitteln zuerst Methylbuthylketon entsteht, welches unter der weiteren Einwirkung der oxydirenden Agentien endgiltig in die beiden genannten Säuren zerfällt, wie dies schon Erlenmeyer und Wanklyn für einen aus dem β-Hexyljodür des Mannits in anderer Weise dargestellten Hexylalkohol constatirt haben. Dieser aus dem Chlorhydrin des Hexylens durch Reduction gewonnene Alkohol ist somit, da er den gleichen Siedepunkt zeigt und dieselben Oxydationsproducte wie der secundäre Hexylalkohol Erlenmeyer's und Wanklyn's liefert, mit demselben identisch.

Fasst man nun die Ergebnisse obiger Versuche in Kürze zusammen, so ist, wie ich glaube, in Anbetracht der Thatsache, dass das Hexylen aus Mannit mit allen Oxydationsmitteln behandelt, normale Buttersäure und Essigsäure liefert, ferner in Anbetracht dessen, dass der aus dem Additionsproducte der unterchlorigen Säure gewonnene Hexylalkohol bei seiner Oxydation ebenso wie der aus dem Hexyljodür directe dargestellte, ebenfalls Buttersäure und Essigsäure ergibt, sowie endlich in Anbetracht dessen, dass das β-Hexyljodür das für die secundären Jodide charakteristische Verhalten bei der Victor Meyer'schen Reaction zeigt, der Schluss wohl gerechtfertigt, dass die chemische Constitution dieses Hexylens eine normale ist. Im Hexyljodür aus Mannit ist das Jod an das zweite Kohlenstoffatom der Kette gebunden und für das daraus resultirende Hexylen wird demnach die aufgelöste Formel endgiltig:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH = CH—CH_3$$

zu schreiben sein.

Über Dinitro- und Trinitroresorcin.

Von **R. Benedikt** und Oberlieutenant **A. Freih. v. Hübl.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1881.)

Fitz [1] hat sich vergeblich bemüht, das von ihm entdeckte Dinitrosoresorcin durch Oxydation in Dinitroresorcin überzuführen. „Man erhält mit Salpetersäure, selbst mit ganz verdünnter, Trinitroresorcin; von übermangansaurem Kali und Ferridcyankalium wird das Binitrosoresorcin schon in der Kälte höher oxydirt und verbrannt."

Weselsky und Benedikt [2] haben in der Einwirkung der Dämpfe der salpetrigen Säure auf in Äther aufgeschlämmte Nitrosoverbindungen ein neues Mittel gefunden, dieselben zu Nitroverbindungen zu oxydiren, und bereits darauf hingewiesen, dass dieses Verfahren auch beim Dinitrosoresorcin anwendbar sei.

Wir haben nun diese Reaction genauer studirt und grössere Mengen Dinitroresorcin dargestellt.

Zur Bereitung des Dinitrosoresorcins verfuhren wir genau nach der Angabe von Stenhouse und Groves.[3] Man erhält es dabei in Form eines schweren, feinpulverigen Niederschlages, der nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther etwa in zehn Gewichtstheilen Äther aufgeschlämmt wird. Die zur Oxydation benützten Salpetrigsäuredämpfe entwickelten wir aus arseniger Säure und Salpetersäure von der Dichte 1·40. Die Umwandlung der Nitroso- in die Nitroverbindung ist erst nach mehrstündigem Einleiten des Gases vollzogen. Die Reaction ist beendet, wenn das Nitrosoproduct vollständig in Lösung gegangen ist.

Man schüttelt nun zur Entfernung der in Äther gelösten Oxyde und Säuren des Stickstoffes wiederholt mit Wasser aus.

[1] Berl. Ber. Bd. 8, pag. 631.

[2] Monatshefte f. Chemie, 1, pag. 897.

[3] Ann. Chem. Pharm., Bd. 188, pag. 360.

Dasselbe nimmt reichlich Salpetersäure auf, gleichzeitig findet eine lebhafte Entwicklung von Stickoxyd statt.

Der Äther wird nicht bis auf den letzten Rest abdestillirt, weil sonst durch eine, trotz des Ausschüttelns mit Wasser im Äther verbliebene geringe Menge Salpetersäure eine weitere Nitrirung zu Trinitroresorcin eintreten würde. Man giesst auf ein Schälchen aus, lässt den Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, zerreibt den Rückstand und wäscht ihn mit kaltem Wasser gut aus. Erst jetzt kann man ihn, ohne eine weitere Nitrirung befürchten zu müssen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende, wenn man die angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt.

Das Dinitroresorcin krystallisirt in hellgelben Blättchen. Es schmilzt bei 142°, ist theilweise sublimirbar und verpufft bei starkem Erhitzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
N	14·51 %	14·00 %

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangegelben, leicht löslichen Prismen.

Das Ammonsalz bildet rothgelbe, sammtglänzende Drusen. Kocht man Dinitroresorcin mit Baryumcarbonat, so erhält man das neutrale Barytsalz $C_6H_2(NO_2)_2(O_2Ba)$. Dasselbe krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung in kleinen, gelben Nadeln aus, die zu Drusen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(O_2Ba)$
Ba	41·26 %	40·89 %

Das Dinitroresorcin geht schon beim Erwärmen mit stark verdünnter Salpetersäure (z. B. 1 : 10) vollständig in Trinitroresorcin über.

Nitroamidoresorcin. 50 Gr. Dinitroresorcin werden in einem Kolben in 350 CC. absoluten Alkohols gelöst, sodann

150 CC. wässeriges Ammon zugefügt und im Wasserbade auf circa 70° erwärmt; dann leitet man Schwefelwasserstoff ein. Der anfangs durch ausgeschiedenes Ammonsalz breiartige gelbe Inhalt des Kolbens löst sich langsam zu einer vollständig klaren dunkelrothen Flüssigkeit. Sobald dieser Moment eingetreten ist, unterbricht man den Schwefelwasserstoffstrom, lässt erkalten und zwölf Stunden stehen. Dann hat sich das Ammonsalz des Nitroamidoresorcins in Form dunkler, die ganze Flüssigkeit durchsetzender Nadeln ausgeschieden. Man entfernt die Mutterlauge durch Absaugen, löst die Krystalle in Wasser auf, filtrirt den Schwefel ab und versetzt nun vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Ein Überschuss an Schwefelsäure ist sorgfältig zu vermeiden, da das Nitroamidoresorcin sich in freien Säuren leicht löst. Den erhaltenen braunen krystallinischen Niederschlag reinigt man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO)_2(NH)_2(OH)_2$
N....	16·46	16·47

Das Nitroamidoresorcin stellt schwarzbraune Krystalle dar, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 170°.

In Säuren und Alcalien löst es sich leicht auf. Die Salze der Alcalien reduciren schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösungen, und geben mit Bleisalzen einen rothbraunen flockigen, mit löslichen Barytsalzen nach einiger Zeit einen schwarzen, krystallinischen Niederschlag. Das Ammonsalz scheidet sich, wie oben erwähnt, bei der Reduction des Dinitroresorcins in alkoholischer Lösung neben Schwefel in schönen Nadeln aus. Es gelingt leicht, den Schwefel durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Das Ammonsalz stellt nach dieser Behandlung kleine, zarte, dunkelviolette Krystalle dar, die einen wechselnden Ammongehalt besitzen.

Frisch dargestellt, hat es wahrscheinlich die normale Zusammensetzung, $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(ONH_4)_2$, doch verliert es schon beim Liegen an der Luft einen Theil des Ammons; nach mehrstündigem Trocknen bei 100° ist es vollständig in freies Nitro-

amidoresorcin übergegangen. In wässeriger Lösung ist das Ammonsalz sehr veränderlich, beim Erwärmen tritt vollständige Zersetzung unter Bildung harziger Producte ein.

Ein frisch dargestelltes Ammonsalz, durch Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit, zeigte nach 12 Stunden einen Gehalt von 12·93% NH_3, während dem normalen Salz 16·67, dem sauren 9·09% NH_3 zukommen.

Das schwefelsaure Nitroamidoresorcin bildet feine, bräunliche, nadelförmige Krystalle, die im Wasser leicht löslich sind. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 100°. Die Schwefelsäurebestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $[C_6H_2(OH)_2(NH_2)(NO_2)]_2SO_4H_2$
SO_4H_2	22·22%	22·37%

Dinitroamidoresorcin. Man erhält dieses der Pikraminsäure entsprechende Derivat des Resorcins, wenn man Styphninsäure [1] in Alkohol löst und mit Schwefelammonium längere Zeit erwärmt. Die erhaltene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers reinigt man das Rohproduct durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Die Ausbeute war stets eine sehr unbefriedigende, der grösste Theil des Trinitroresorcins verwandelte sich in unkrystallisirbare, dunkel gefärbte Substanzen.

Die Styphnaminsäure stellt kupferrothe, glänzende Blättchen dar, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. In Alcalien ist sie leicht löslich. In verdünnten Säuren tritt erst in der Siedehitze Lösung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Styphnaminsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die beim Verdünnen mit Wasser, die ursprüngliche Verbindung wieder in Form kupferrother Blättchen abscheidet.

Beim Erhitzen zersetzt sie sich und schmilzt bei circa 190°.

[1] V. Merz und G. Zetter haben vor Kurzem eine Darstellungsmethode des Trinitroresorcins angegeben (Berl. Ber., Bd. 12, pag. 3035). Uns scheint es noch weit einfacher, nach der Methode von Stenhouse und Groves bereitetes Dinitrosoresorcin mit ganz verdünnter Salpetersäure zu erwärmen. Wir erhielten dann sofort eine fast theoretische Ausbeute an reiner Styphninsäure.

Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H(OH)_2(NO_2)_2(NH_2)$
C....34·09	33·49
H.... 2·53	2·33
N....19·60	19·53
O.... —	44·65

Dinitrodiazoresorcin. Diese Diazoverbindung, welche dem Dinitroamidoresorcin entspricht, kann ebenso leicht aus dem Mononitroamidoresorcin wie aus dem Dinitroamidoresorcin dargestellt werden. In ersterem Falle bewirkt die salpetrige Säure neben der Umwandlung der Amidogruppe auch noch die Nitrirung. Man löst 5 Grm. Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 CC., mit 5 Volumtheilen Wasser verdünnter Schwefelsäure auf, setzt überschüssiges Kaliumnitrit in wässeriger Lösung zu und kocht, bis die Flüssigkeit hell grünlichgelb geworden ist. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Die so erhaltene Verbindung ist nicht freies Dinitrodiazoresorcin, sondern sein Kalisalz. Dasselbe krystallisirt aus sehr concentrirten wässerigen Lösungen, ferner aus verdünnter Schwefelsäure und beim Vermischen seiner Lösung mit Alkohol wasserfrei und bildet dann feine, lange, schön gelbe Nadeln ohne Flächenschimmer.

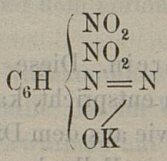
Eine Kaliumbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6HN_4O_6K$
K....14·80%	14·81%

Beim langsamen Auskrystallisiren aus verdünnter wässeriger Lösung erhält man das Kalisalz in Form compacter brauner Prismen mit blauem Flächenschimmer, welche Ein Molekül Krystallwasser enthalten:

Gefunden		Berechnet für $C_6HO_6N_4K+H_2O$
C....25.45	25·55	25·52
H.... 1·37	1·10	1·06
N....19·93	20·01	19·85
K....14·10	—	13·86
O.... —	—	39·72

Es gelingt nicht, mehr als Ein Atom Kalium in das Dinitrodiazoresorcin einzuführen. Bringt man das beschriebene Kalisalz mit der berechneten Menge kohlensauren Kalis in Lösung, so krystallisirt es unverändert aus, es enthält also keine freie Hydroxylgruppe, und entspricht somit der Formel:



Die Kaliumsalze des Dinitrodiazoresorcins sind äusserst explosive Körper. Sie zersetzen sich beim Erhitzen, ferner durch Schlag, Druck und Stoss unter sehr heftiger Detonation. Sie sind in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Das freie Dinitrodiazoresorcin erhält man, wenn man das Kaliumsalz in concentrirter Schwefelsäure löst. Die farblose Flüssigkeit setzt bei längerem Stehen an der Luft gelbe Krystalle ab, die beim Erhitzen verpuffen.

Herr Dr. Brezina hatte die Freundlichkeit ihre Krystallform zu bestimmen:

Krystallsystem triklin

Elemente $a : b : c = 1 \cdot 677 : 1 : 2 \cdot 530$

$$\xi = 90°9'; \quad \eta = 100°57'; \quad \varphi = 90°10'$$

Formen: $a\,(100)$ $c\,(001)$ $d\,(101)$ $e\,(\bar{1}01)$ $m\,(110)$ $n\,(1\bar{1}0)$ $p\,(\bar{1}11)$.

Habitus: Säulenförmig nach Zone *adce*. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Winkel:

			Rechg.	Messung				Rechg.	Messung
ac	(100)	(001)	79°3	78°51	*cm*	(001)	(110)	84°10	83°58
ad	(100)	(101)	30 2	30 3	*cn*	(001)	$(1\bar{1}0)$	84 30	84 27
aē	(100)	$(10\bar{1})$	36 41	36 59	*cp*	(001)	$(\bar{1}11)$	75 56	76 3
am	(100)	(110)	58 28	58 24	*pn*	$(\bar{1}11)$	$(\bar{1}10)$	19 34	19 31
an	(100)	$(1\bar{1}0)$	59 0	59 2	*pe*	$(\bar{1}11)$	$(\bar{1}01)$	56 39	56 32

Das Mononitrodiazoresorcin erhält man, indem man zu der Lösung des Nitroamidoresorcins in verdünnter Schwefelsäure die berechnete Menge Nitrit in concentrirter wässeriger Lösung in der Kälte zusetzt.

Es scheidet sich dann als brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Einwirkung von Ätzkali auf Dinitrodiazoresorcin. Erwärmt man eine Lösung des beschriebenen Kaliumsalzes mit Kalilauge, so geht ihre Farbe von Lichtgelb rasch in Roth über. Zugleich findet eine reichliche Entwicklung von Stickgas statt, dessen Messung folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für Abspaltung von N_2 aus $C_6H_3N_4O_7K$
N....	9·81 9·56%	9·92%

In der Lösung hofften wir ein Dinitrotrioxybenzol zu finden, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$C_6H_2N_4O_6 + H_2O = C_6H(NO_2)_2(OH)_3 + N_2$$

zu erwarten gewesen wäre.

Der grösste Theil des Reactionsproductes fällt beim Ansäuern der Flüssigkeit als flockiger Niederschlag heraus.

Das Filtrat erhält eine geringe Menge amorpher Zersetzungsproducte. Aus dem Niederschlage wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwei Körper gewonnen:

Der eine (A) krystallisirt in Form körniger, glänzender Krystalle zuerst aus, er bildet das Hauptproduct der Reaction, der andere (B) scheidet sich aus den Mutterlaugen in Form hellbrauner Blättchen ab. Letzterer entsteht ausschliesslich, wenn man die Zersetzung nicht in wässeriger, sondern in alkoholischer Lösung vornimmt. Zu seiner Gewinnung wird dann die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Das Extrahirte krystallisirt man aus starkem Alkohol um.

Keine der beiden Verbindungen ist das erwartete Trioxybenzolderivat, die Zersetzung in wässeriger Lösung ist offenbar keine glatte.

Der Körper A ist wenig gefärbt, in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und concentrirter Essigsäure. Er schmilzt bei 268°.

Wir halten ihn für ein Tetranitrodiresorcin:

$$\begin{array}{l} C_6H(NO_2)_2(OH)_2 \\ | \\ C_6H(NO_2)_2(OH)_2 \end{array}$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_6N_4O_{12}$
C	36·13	35·87%	36·18
H	1·76	1·69%	1·50
N	14·41	14·04%	14·08
O	—	—	48·24

Ausser der Analyse sprechen für die Ansicht, dass der vorliegende Körper ein Diphenylderivat sei, sein hoher Schmelzpunkt sowie der Umstand, dass es sich nicht weiter nitriren lässt. Er krystallisirt aus kochender Salpetersäure unverändert aus.

Kalisalze. Bringt man das Tetranitrodiresorcin mit kohlensaurem Kali in Lösung, so krystallisirt beim Erkalten das schön roth gefärbte saure Salz in glänzenden Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_4N_4O_{12}K_2$
K	17·50%	16·49%

Versetzt man dessen Lösung mit Ätzkali, so erhält man das neutrale Salz in dunkelgrünen, metallglänzenden Krystallnadeln.

Den mit alkoholischer Kalilauge aus dem Dinitrodiazoresorcin erhaltenen Körper B müssten wir seiner Entstehung und den Analysen nach für ein neues Dinitroresorcin halten.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
C	36·09	35·93	36·00
H	2·18	2·50	2·00
N	13·72	13·64	14·00
O	—	—	48·00

Dagegen spricht aber der Umstand, dass concentrirte kochende Salpetersäure auf ihn vollständig ohne Wirkung ist, während man doch die Bildung von Styphninsäure erwarten müsste.

Er bildet hellbraune, grosse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 210° und ist sublimirbar. Er ist in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich.

Über resorcinsulfosaure Salze.

Von **Heinrich Fischer.**

(Mit 9 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium der analytischen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1881.)

Herr Professor P. Weselsky veranlasste mich, ein einfacheres Verfahren zur Darstellung der resorcindisulfosauren Salze als das von J. Piccard und A. Humbert in den Berliner Berichten Bd. IX, S. 1479 veröffentlichte, zu finden.

Da ich gegenwärtig durch anderweitige Berufsgeschäfte verhindert bin, die Arbeit zu Ende zu führen, so theile ich nur das mit, was ich bis jetzt gefunden habe.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung der resorcinsulfosauren Salze wählte ich die Barytverbindung, welche ich auf die folgende Weise erzeugte: In einer Porzellanschale wird bei gewöhnlicher Temperatur in vier Theile englischer Schwefelsäure ein Theil fein zerriebenes Resorcin unter stetem Umrühren eingetragen und das Ganze der Ruhe überlassen.

Nach Verlauf von 15 Minuten erwärmt sich die syrupöse Flüssigkeit von selbst, die Temperatur steigt auf 90° C., und es erstarrt die Masse nach kurzer Zeit zu einem compacten Krystallbrei; man entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch Zerdrücken des Breies und Streichen auf poröse Thonplatten.

Den hygroskopischen Rückstand löst man in warmem Wasser, sättiget die stark saure Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Baryt, filtrirt heiss und concentrirt im Wasserbade, wo bald beim Abkühlen das Barytsalz krystallisirt. Es ist fast reiner neutraler resorcindisulfosaurer Baryt; die Ausbeute davon ist nahezu die theoretische.

Der resorcindisulfosaure Baryt krystallisirt in fast farblosen Krystallen, er ist an der Luft unveränderlich und in heissem Wasser leicht löslich.

I. 2·6808 Grm. Substanz gaben bei 150° C. behandelt, 0·3586 Grm. Wasser; ferner 1·311 Grm. schwefelsaurem Baryt.

II. 1·773 Grm. desselben Salzes gaben bei der Oxydation mit Ätzkali und Salpeter 1·679 Grm. schwefelsauren Baryt.

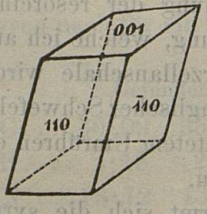
	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\SO_3-\\SO_3-\end{cases}Ba, 3^1/_2\,aq.$
	I.	II.	
Ba	28·73	—	29·14
S	—	13·00	13·63
H_2O	13·37	—	13·40

Herr Professor Ditscheiner hatte die Güte, die Krystallform dieser, sowie die der anderen Verbindungen zu bestimmen.

Schiefprismatisch:

$$a : b = 1·0777 : 1 \quad XZ = 105° 44'$$

Beobachtete Flächen:



110·001.

110·1$\bar{1}$0 =	92° 6′	—
110·$\bar{1}$10 =	—	87° 54′
110·001 =	79° 9′	—
$\bar{1}$10·001 =	—	100 51

Die Flächen 110 sind stets so stark gekrümmt, dass eine grosse Genauigkeit der angegebenen Winkelmessung nicht möglich war. Die einzelnen Goniometerablesungen schwanken um Grade, so dass selbst das Krystallsystem als ein anderes sich herausstellen könnte.

Versetzt man eine verdünnte Lösung des resorcindisulfosauren Barytes mit Ätzbaryt, so scheiden sich nach kurzer Zeit atlasglänzende Nadeln aus, welche das von Piccard und Humbert beschriebene unlösliche basische Barytsalz sind; denn ich fand bei angewandten 1·1465 Grm. Substanz 0·848 Grm. schwefelsauren Baryt, und bei 2·3414 Grm. Substanz, welche bei 200° C. getrocknet wurde, 0·2833 Grm. Wasser.

Gefunden		Berechnet für C_6H_2 { O—Ba, O—, SO_3—Ba, 4 aq., SO_3— }
Ba	44·51	44·77
H_2O	12·10	11·71

Resorcindisulfosaures Kali.

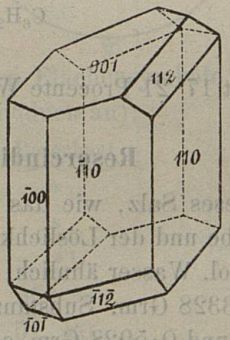
Es existiren zwei Kalisalze, wovon das eine mit 4 Mol. und das andere mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Sie werden durch Versetzen einer Lösung des resorcindisulfosauren Barytes mit schwefelsaurem Kali erhalten.

Man engt das nach Beseitigung des schwefelsauren Barytes erhaltene Filtrat ein, wo aus der heiss gesättigten Lösung das Salz mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Es ist farblos, in warmem Wasser mit Leichtigkeit löslich und luftbeständig.

1·3892 Grm. Substanz gaben bei 200° C. 0·68 Grm. Wasser ab.

1·9103 Grm. gaben 0·9035 Grm. schwefelsaures Kali.

Gefunden		Berechnet für C_6H_2 { OH, OH, SO_3K, SO_3K, aq. }
K	21·23	21·46
H_2O	4·89	4·94



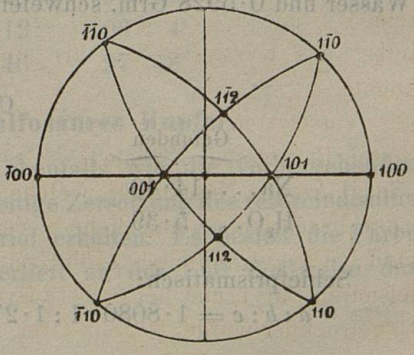
Schiefprismatisch:

$a : b : c = 1·6648 : 1 : 1·2790$

$XZ = 50° 21'$.

Beobachtete Flächen:

100, 001, 110, 101, 112.



	Beobachtet		Berechnet	
100·110	51° 24′	*		
110·$\bar{1}10$	—		102° 48′	
110·$\bar{1}\bar{1}0$	—		77 12	
100·001	129° 39′	*		
101·001	50 14	*		
101·100	79 30		79 25	
001·110	113 26		113 28	

	Beobachtet	Berechnet
$101 \cdot 110 =$	—	83° 25′
$101 \cdot \bar{1}10 =$	96° 42′	96 35
$101 \cdot 112 =$	41 20	41 30
$001 \cdot 112 =$	37 25	37 29
$112 \cdot 1\bar{1}2 =$	—	62 50
$112 \cdot \bar{1}00 =$	—	74 40
$112 \cdot 100 =$	—	105 20

Wird die Krystallisation des resorcindisulfosauren Kalis in der Kälte vorgenommen, so erhält man die Verbindung mit 4 Mol. Wasser; sie ist verwitterbar und verliert an trockener Luft 13 Procente Wasser, welche Menge 3 Mol. Wasser entspricht.

0·561 Grm. Substanz auf diese Weise behandelt, gaben 0·0734 Grm. Wasser; bei dem Erhitzen auf 200° C. verlor die Substanz noch weitere 0·024 Grm., was im Ganzen 17·35 Procente Wasser beträgt.

Die Formel

$$C_6H_2 \begin{cases} OH \\ OH \\ SO_3K \\ SO_3K, \ 4\,aq. \end{cases}$$

erfordert 17·21 Procente Wasser.

Resorcindisulfosaures Natron.

Dieses Salz, wie das Kalisalz dargestellt, ist hinsichtlich der Farbe und der Löslichkeit in warmem Wasser dem Kalisalze mit 1 Mol. Wasser ähnlich; es ist ebenfalls luftbeständig.

1·3328 Grm. Substanz gaben bei 180° C. 0·0719 Grm. Wasser und 0·5928 Grm. schwefelsaures Natron.

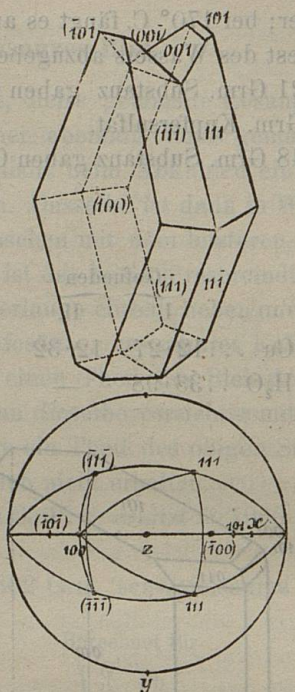
Gefunden	Berechnet für $C_6H_2 \begin{cases} OH \\ OH \\ SO_3Na \\ SO_3Na, \ aq. \end{cases}$
Na....14·40	14·19
H_2O... 5·39	5·54.

Schiefprismatisch:

$a : b : c = 1·8080 : 1 : 1·2742 \quad XZ = 82° 50′.$

Beobachtete Flächen:
111, 001, 101, 100.

Letztere Fläche so stark gekrümmt, dass keine Messung der Winkel dieser Fläche mit den übrigen auftretenden Flächen gemacht werden können. Es erscheinen keine einzelnen Individuen, sondern nur Zwillinge, Drusen bildend, aus welchen bloss der den einspringenden Winkel enthaltende Theil herausragt. Die beiden Individuen des Zwillings setzen sich in der Fläche 100 zusammen, und erscheint das eine gegen das andere um 180° gedreht.



Es wurden an einem solchen Zwillinge gemessen (die in runden Klammern eingeschlossenen Flächensymbole gehören den zweiten, um 180° gedrehten Individuen an):

	Beobachtet	Berechnet
$111 \cdot 1\bar{1}1 =$	102° 2′	*
$111 \cdot (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	27° 10′	*
$111 \cdot (001) =$	14 20	*[1]
$111 \cdot 001 =$	55 30	55° 22′
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \cdot (001) =$	51 25	51 20′
$111 \cdot (\bar{1}1\bar{1}) =$	106 12	106 4′
$001 \cdot (101) =$	27 46	27 48′.

Resorcindisulfosaures Kupfer.

Das Kupfersalz wurde ebenfalls wie die vorhergehenden beiden Salze, durch wechselseitige Zersetzung des resorcindisulfosauren Barytes mit Kupfervitriol erhalten. Es besitzt die Farbe des Kupferchlorides, und verliert an der Luft theilweise das

[1] Einspringender Winkel.

Wasser; bei 170° C. fängt es an sich zu zersetzen, ohne den letzten Rest des Wassers abzugeben.

0·1621 Grm. Substanz gaben 0·0551 Grm. Wasser und 0·050 Grm. Kupfersulfat.

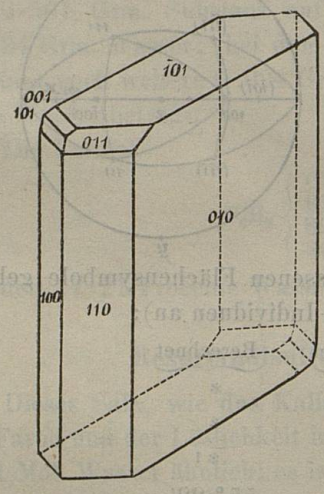
0·5248 Grm. Substanz gaben 0·1624 Grm. Kupfersulfat.

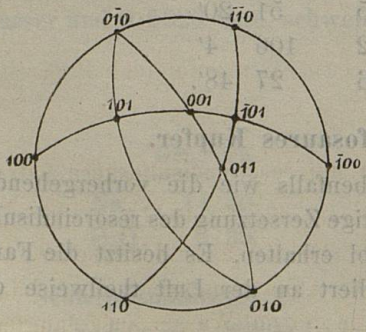
	Gefunden	
	I.	II.
Cu	12·27	12·32
H_2O	33·98	—

Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\SO_3—\\SO_3—\end{cases}Cu, 10\ aq.$

12·40

35·10.





Triklin (zweifach schiefprismatisch):

$a : b : c = 1 : 1·0487 : 0·6288$

$YZ = 71° 9'$, $XZ = 87° 1'$,

$XG = 79° 8'$.

Beobachtete Flächen:

100, 010, 001, 101, $\bar{1}01$, 110, 011.

	Beobachtet		Berechnet	
$100 \cdot 110 =$	55°	46′		*
$110 \cdot 010 =$	55	15		*
$010 \cdot 011 =$	73	13		*
$010 \cdot 001 =$	109	2		*
$100 \cdot 001 =$	85	54		*
$100 \cdot 010 =$	—		111°	1′
$010 \cdot \bar{1}00 =$	68	59	68	59
$\bar{1}00 \cdot 110 =$	124	14	124	14
$011 \cdot 110 =$	83	10	82	54
$011 \cdot \bar{1}01 =$	36	40	37	5
$110 \cdot \bar{1}01 =$	119	55	119	59
$001 \cdot \bar{1}01 =$	32	10	32	15
$100 \cdot \bar{1}01 =$	118	2	118	9
$110 \cdot 001 =$	—		103	5
$101 \cdot 001 =$	29	57	29	26
$010 \cdot 101 =$	—		116	52
$100 \cdot 101 =$	55	48	55	58

Resorcindisulfosaures Blei.

Versetzt man eine verdünnte, heiss gemachte Lösung von resorcindisulfosaurem Kali mit einer ebenfalls heiss gemachten Lösung von Bleizucker, so krystallisirt beim Abkühlen ein Bleisalz in schönen farblosen Schuppen. Dasselbe ist dann in Wasser unlöslich, und kann, durch Auswaschen mit dem letzteren, vollkommen rein erhalten werden; es ist das basisch resorcindisulfosaure Blei. Die eingedampfte Mutterlauge enthält neben unverändertem Kalisalz der Resorcindisulfosäure, essigsaures Kali und freie Essigsäure, welche letztere einen Theil des Bleisalzes in Lösung erhält; denn neutralisirt man dieselbe vorsichtig mit kohlensaurem Kali, so fällt neuerdings ein Theil des obigen Salzes.

Ein neutrales Bleisalz konnte ich nicht erhalten.

2·0605 Grm. des Salzes gaben bei 250° C. erhitzt 0·1960 Grm. Wasser.

0·9936 Grm. Substanz gaben 0·802 Grm. schwefelsaures Blei.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}O—Pb\\O—Pb\\SO_3—Pb, 4aq.\\SO_3—\end{cases}$
Pb....55·14	55·05
H_2O .. 9·51	9·57.

Nach allen diesen Beobachtungen, und nach den von dem Herrn V. Tedeschi (Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie, Bd. LXXI., S. 627) gemachten Erfahrungen ist der Beweis erbracht, dass es bis jetzt nicht möglich war, eine andere als die bereits von J. Piccard und A. Humbert gefundene Resorcindisulfosäure zu erhalten.

Einwirkung von ätzenden Alkalien auf resorcindisulfosaure Salze.

Schmilzt man einen Theil resorcindisulfosaures Kali mit vier Theilen Ätzkali so lange, bis eine starke Wasserstoffgasentwicklung eintritt, unterbricht hierauf die Operation, wenn das Schäumen aufgehört hat, so findet sich in der mit Wasser ausgelaugten Schmelze resorcinmonosulfosaures neben unzersetztem resorcin-

disulfosaurem Alkali; überdies ist noch schwefligsaures Kali darin enthalten.

Zur Gewinnung der resorcinsulfosauren Salze sättiget man das freie Alkali mit Essigsäure und entfernt aus der klaren Lösung die unzersetzte Resorcindisulfosäure, sowie die schwefelige Säure mit einem kleinen Überschuss von Ätzbaryt — die Resorcinsulfosäure wird unter diesen Umständen nicht gefällt — filtrirt ab, und leitet zur Entfernung des Barytüberschusses unter Erwärmen Kohlensäure ein; schliesslich behandelt man mit basisch-essigsaurem Blei, wodurch das basische Bleisalz der Resorcinsulfosäure vollständig niederfällt. Man wäscht mit warmem Wasser gut aus und zersetzt das Salz mit Schwefelwasserstoff; nach Entfernung des Schwefelbleies wird die Sulfosäure mit kohlensaurem Kali gesättiget, die Lauge im Wasserbade eingedampft, der völlig trockene Rückstand mit reinem Quarzsand innig gemengt und aus dem Gemische mit absolutem Alkohol das resorcinsulfosaure Kali extrahirt. Nach dem Abdunsten des Alkohols und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, erhält man es im vollkommen reinem Zustande.

So dargestellt, ist das Salz von schwach gelber Farbe, verliert an trockener Luft theilweise das Wasser, den letzten Rest erst bei 170° C. Bleizucker, essigsaurer Baryt und Ätzbaryt erzeugen in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag.

1·3846 Grm. Substanz gaben bei 170° C. 0·1898 Grm. Wasser ab.

0·4146 Grm. Substanz gaben 0·0566 Grm. Wasser und nach Oxydation des Schwefels mit Ätzkali und Salpeter 0·370 Grm. schwefelsauren Baryt.

0·5225 Grm. gaben ferner 0·1737 Grm. schwefelsaures Kali.

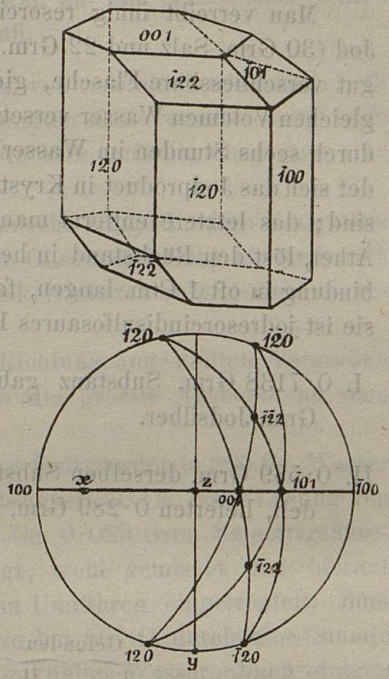
	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K,\ 2\ aq.\end{cases}$
K	14·92	—	14·80
S	12·25	—	12·11
H_2O	13·76	13·65	13·63.

Schiefprismatisch:

$a : b : c = 2·3718 : 1 : 2·1979 \quad XZ = 78° 40'.$

Beobachtete Flächen:
001, 100, $\bar{1}22$, $\bar{1}01$.

	Beobachtet		Berechnet	
$\bar{1}00 \cdot 001 =$	78°	40′*	—	
$100 \cdot 120 =$	77	44*	—	
$\bar{1}20 \cdot 001 =$	87	35	87°	36′
$001 \cdot \bar{1}22 =$	63	21*	—	
$\bar{1}20 \cdot \bar{1}22 =$	24	12	24	15
$\bar{1}22 \cdot \bar{1}\bar{2}2 =$	—		121	54
$\bar{1}22 \cdot 120 =$	37	30	38	16
$\bar{1}22 \cdot \bar{1}01 =$	61	50	62	7
$001 \cdot \bar{1}01 =$	38	0	38	21
$\bar{1}00 \cdot \bar{1}01 =$	40	40	40	19
$100 \cdot \bar{1}22 =$	—		74	19



Wird jedoch, ohne auf die Resorcinsulfosäure Rücksicht zu nehmen, das Schmelzen bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so tritt neuerdings eine Gasentwicklung ein. Die Erhitzung in diesem Stadium setzt man so lange fort, bis die Masse eine gelbbraune Farbe angenommen hat; man löst dann die abgekühlte Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Äther. Nach dem Abdunsten des Äthers bleibt ein krystallisirter Körper zurück, welcher sich durch den Schmelzpunkt, den Wassergehalt und durch die Weselsky'sche Reaction als Phloroglucin erwies.

In ähnlicher Weise wurde das Natronsalz der Resorcindisulfosäure mit Ätznatron verschmolzen; die Ausbeute an Phloroglucin war jedoch eine ganz und gar nicht befriedigende.

Ein ebenso ungünstiges Resultat ergaben die von Herrn V. Tedeschi angestellten Versuche.

Einwirkung von Jod auf die resorcinsulfosauren Salze.

Die Jodirung des resorcindisulfosauren Kali gelingt nicht so leicht nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky mittelst Jod und Quecksilberoxyd; dagegen liess sich das Salz am besten auf folgende Weise jodiren.

Man verreibt innig resorcindisulfosaures Kali mit 2 Mol. Jod (30 Grm. Salz und 22 Grm. Jod) bringt das Gemisch in eine gut verschliessbare Flasche, giesst etwa 200—300 Cc. mit einem gleichen Volumen Wasser versetzten Weingeist hinzu und digerirt durch sechs Stunden im Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich das Jodproduct in Krystallen ab, welche mit Jod gemengt sind; das letztere entfernt man durch Behandlung mit Alkohol-Äther, löst den Rückstand in heissem Wasser, wo dann die Verbindung in oft 1 Ctm. langen, fast farblosen Nadeln krystallisirt, sie ist jodresorcindisulfosaures Kali und ist wasserfrei.

I. 0·7138 Grm. Substanz gaben mit Ätzkalk geglüht 0·358 Grm. Jodsilber.

II. 0·589 Grm. derselben Substanz mit Natriumamalgam behandelt, lieferten 0·289 Grm. Jodsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_6HJ\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\\SO_3K\end{cases}$
	I.	II.	
J	26·83	26·53	26·83.

In ähnlicher Weise jodirte ich das resorcindisulfosaure Kali. Wegen der leichten Löslichkeit des Jodproductes in Wasser und in verdünntem Weingeist ist die Reinigung desselben eine überaus mühsame; aus der syrupösen Flüssigkeit scheiden sich schwer Krystalle ab.

Das reine Product bildet weisse, mikroskopische Krystalle, welche bei 150° C. unzersetzt erhitzt werden können.

0·4448 Grm. Substanz gaben 0·057 Grm. Wasser; ferner mit Natriumamalgam behandelt 0·2625 Grm. Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2J\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K, 3\,aq\end{cases}$
J	31·87	31·12
H_2O	12·80	13·23.

Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf das resorcindisulfosaure Kali.

Eine kalt gesättigte Lösung von resorcindisulfosaurem Kali mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, wird nach kurzer Zeit lichtviolett, später dunkler gefärbt, ohne dass eine Abscheidung stattfindet.

Werden jedoch zu dem Gemische einige Tropfen Essigsäure zugesetzt, so tritt eine langsame Gasentwickelung ein und nach einiger Zeit krystallisirt ein dunkelviolettes Salz in wohl ausgebildeten Krystallen.

Nach mehreren in dieser Richtung angestellten Versuchen lieferte das folgende Verfahren die grösste Ausbeute an dem neuen Salze:

63 Grm. resorcindisulfosaures Kali wurden in 500 Cc. Wasser von 50° C. gelöst, zu dieser Flüssigkeit 40 Cc. einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, wovon 1 Cc. 0·029 Grm. Salpetrigsäure-Anhydrid entsprach, hinzugefügt, wohl gemischt und hierauf 10 Cc. Eisessig unter langsamem Umrühren eingetröpfelt. Zum Schlusse digerirt man das Ganze bei 50° C. durch eine Stunde und stellt es dann in mit Eis gekühltes Wasser. Nach einigen Stunden setzt sich die Verbindung in kleinen Nadeln ab, die man auf porösen Platten absaugen lässt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch einen Theil des Salzes.

Ich erhielt aus der obigen Quantität resorcindisulfosauren Kalis 69 Grm.; bei einem zweiten Versuche aus 30 Grm. 33·5 Grm. des neuen Productes.

Das Salz ist stickstoffhältig, besitzt die Gruppen SO_3 intact und enthält Kali; es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. Rasch erhitzt, verpufft es, concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure entziehen diesem Salze einen Theil des Kalis. Es verliert über Schwefelsäure neun Procente Wasser, welche es an der Luft wieder aufnimmt. Reducirende Mittel entfärben die violette Lösung. Mit einigen Metallsalzen entstehen krystallinische Ausscheidungen, die meist in Wasser schwer löslich sind; so gibt salpetersaures Quecksilberoxydul einen anfangs flockigen, nach einigen Tagen krystallinisch werdenden Nieder-

schlag von schwarzer Farbe. Mit Kupferchlorid entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist; Eisenchlorid erzeugt eine smaragdgrüne Lösung.

I. 0·7922 Grm. Substanz gaben 0·448 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

II. 0·8227 Grm. Substanz gaben 0·4705 Grm. Kohlensäure und 0·1667 Grm. Wasser.

III. 1·4525 Grm. Substanz gaben bei 150° C. erhitzt, 0·1878 Grm. Wasser.

IV. 1·8565 Grm. gaben bei derselben Temperatur behandelt, 0·2450 Grm. Wasser.

V. 0·6483 Grm. Substanz gaben 0·352 Grm. schwefelsaures Kali.

VI. 1·1362 Grm. Substanz gaben 0·6225 Grm. schwefelsaures Kali.

VII. 1·0428 Grm. Substanz gaben mit salpetersaurem Kali und Ätzkali oxydirt 1·024 Grm. schwefelsauren Baryt.

VIII. 0·5386 Grm. Substanz gaben bei 15° C. und bei dem Bar. 757·9 Mm. 19·3 Cc. Stickstoff.

IX. 1·22 Grm. Substanz lieferten bei 17° C. und Bar. 745·3 Mm. 34·5 Cc. Stickstoff.

	Gefunden								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	15·42	15·59	—	—	—	—	—	—	—
H	2·13	2·25	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	13·47	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	4·19	3·21
K	—	—	—	—	24·34	24·55	—	—	—
H_2O	—	—	12·92	13·14	—	—	—	—	—

Behandelt man eine kalt gesättigte Lösung des Kalisalzes mit concentrirter Salzsäure, zu welcher ein gleiches Volumen absoluten Alkohols zugesetzt wurde, so erhält man ein in stark glänzenden Schuppen krystallisirtes Kalisalz.

Folgendes Verfahren gab mir die günstigste Ausbeute: 10 Grm. des vorher beschriebenen Salzes werden in 130 Cc. Wasser gelöst, zu dieser Lösung etwa 60 Cc. eines Gemisches aus gleichen Volumtheilen concentrirter Salzsäure und absolutem

Alkohol zugesetzt, gut geschüttelt, mit noch weiteren 120 Cc. absolutem Alkohole gemischt, und die so vorbereitete Flüssigkeit in Eiswasser gestellt. In kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Schuppen aus, welche je nach ihrer Dicke gelb bis dunkelbronzeartig aussehen; sie werden anfangs mit 20-, später mit 30-procentigem Weingeiste — in diesem ist die Verbindung unlöslich — so lange gewaschen, bis salpetersaures Silber in dem Filtrate keine Fällung von Chlorsilber erzeugt, und dann aus heissem verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

I. 0·4208 Grm. Substanz gaben bei 150° C. erhitzt 0·0318 Grm. Wasser und 0·1750 Grm. schwefelsaures Kali.

II. 0·527 Grm. gaben 0·0425 Grm. Wasser und 0·2235 Grm. schwefelsaures Kali.

III. 1·8233 Grm. Substanz gaben 0·1370 Grm. Wasser.

IV. 0·4325 Grm. Substanz gaben 0·180 Grm. schwefelsaures Kali.

V. 0·7081 Grm. Substanz nach der Liebig'schen Methode oxydirt, gaben 0·81 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0·411 Grm. Substanz gaben auf dieselbe Weise behandelt, 0·4725 Grm. schwefelsauren Baryt.

VII. 0·3715 Grm. Substanz nach der Sauer'schen Methode behandelt, gaben 0·4245 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
K.....	18·64	18·55	—	18·52	—	—	—
S.....	—	—	—	—	15·49	15·57	15·69
H_2O...	7·55	8·06	7·58	—	—	—	—

Auf dieselbe Art, wie ich durch Einwirkung des salpetrigsauren Kalis bei Gegenwart von Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kali ein stickstoffhaltiges Kalisalz erhielt, habe ich auch die Baryumverbindung dargestellt. Wegen der schweren Löslichkeit des neuen Baryumsalzes in Wasser, musste ich jedoch, den resorcindisulfosauren Baryt mit dem salpetrigsauren Baryt in sehr verdünnten Lösungen versetzen. Beim ruhigen Stehen des Gemisches, erhält man dann warzenförmige Krystalle von schwarzer Farbe, welche mit kaltem Wasser einigemal gewaschen, die Verbindung in vollkommen reinem Zustande geben.

Ich will noch zum Schlusse erwähnen, dass ich bei der Behandlung des resorcinsulfosauren Kali mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure ebenfalls eine Verbindung erhielt, welche in hellgrünen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt.

Über die Constitution der oberwähnten Stickstoffverbindungen werde ich berichten, bis weitere Reactionen dieser Körper studirt sein werden.

Da voraussichtlich die Sulfosäuren anderer Phenole mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure parallele Verbindungen geben, so möchte ich mir das Recht zur Ausführung dieser Arbeit, sowie die Fortsetzung des Studiums der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf die Jodproducte der Resorcinsulfosäure und der Resorcindisulfosäure vorbehalten.

Über Cinchonidin und Homocinchonidin.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1881.)

Seit mehreren Jahren besteht eine Controverse über Identität oder Isomerie der unter dem Namen Cinchonidin und Homocinchonidin begriffenen Alkaloide.

Die endgiltige Lösung dieser strittigen Frage hat nicht bloss die Bedeutung, dass in der grossen Zahl organischer Verbindungen eine verbleiben oder gestrichen werden soll, sie ist für künftige Untersuchungen über Constitution der Chinaalkaloide von einiger Bedeutung. Es dürften die constituirenden Gruppen in den zwei Isomeren Cinchonin und Cinchonidin dieselben sein und wenn dieser Umstand es nichts weniger wie leicht machen wird, den Grund der Verschiedenheit dieser zwei Basen zu erkennen, muss diese Schwierigkeit nur gesteigert werden, gesellt sich zu diesem Paar noch eine dritte Verbindung, die, nach O. Hesse's neuesten Untersuchungen dieselben Umwandlungsproducte liefern soll.

Von diesem Gesichtspunkte schien mir eine neuerliche Untersuchung wünschenswerth und ich muss Herrn O. Hesse meinen besonderen Dank aussprechen, dass er eine solche durch Zusendung seiner Präparate ermöglicht hat.

Vor Beschreibung der angestellten Versuche sei eine Bemerkung über die von O. Hesse gebrauchte Nomenclatur schon desshalb gestattet, um die bei der heutigen Sachlage sonst ganz unvermeidlichen Missverständnisse zu verhüten.

Hesse nimmt neben dem Cinchonin noch zwei nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ zusammengesetzte Alkaloide an, von denen,

wie schon erwähnt, das eine Cinchonidin, das zweite Homocinchonidin heisst. Die unter dem letzteren Namen beschriebene Base ist aber selbst nach Hesse's neuester Beschreibung[1] unstreitig identisch mit jenem Alkaloid, das bis vor kurzem ganz allgemein unter dem Namen Cinchonidin verstanden wurde, und wenn daher Herr Hesse meint, ich musste im Gegensatz zu ihm Homocinchonidin und Cinchonidin identisch finden, weil mein Cinchonidin nicht solches, sondern die Homobase war, steht er sachlich ganz auf meinem Standpunkt, gebraucht nur ohne jede Motivirung plötzlich ganz andere Namen.

Es sei zur Begründung dessen bloss angeführt, dass nach v. Lang's Messungen die Krystallform des „Homocinchonidin's" sowie dessen Chlorhydrates identisch sind mit jenen, die in der älteren Literatur für Cinchonidin vorfindlich sind, dass Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, wie sie von mir ermittelt wurden, nur unerheblich von früheren Angaben abweichen, dass endlich das Verhalten des Sulfats genau so ist, wie es für das Cinchonidinsalz wiederholt wahrgenommen wurde.

Selbstverständlich kommt hierbei weiter nicht in Betracht, ob ältere Beobachter das Cinchonidin in demselben Reinheitsgrade unter den Händen hatten, wie es Herr Hesse als Homocinchonidin besitzt, was in Hinblick auf dessen mühevolle Nachweise bezüglich der richtigen Anwendung des Namens Chinidin zu erklären nicht überflüssig ist.

Es kann sich demnach nur darum handeln, ob der Körper, den Hesse jetzt als Cinchonidin bezeichnet, in der That ein neues Isomeres des Cinchonins oder aber wie es nach seinen dem bisherigen Cinchonidin (Hesse's Homocinchonidin) überaus naheliegenden Eigenschaften fast scheint, nicht doch mit dem letztgenannten identisch ist. Nachdem die „Homocinchonidinpräparate", die Herr Hesse mir gleichfalls zu senden die Güte hatte, sich überdies vollständig identisch mit meinen Cinchonidinpräparaten erwiesen, habe ich vorwiegend sein „Cinchonidin" untersucht.

Hesse's Cinchonidin- und Homocinchonidinsulfat nach seiner Vorschrift, die er privatim noch besonders zu beschreiben die

[1] Liebig's Ann. 205, 194.

Freundlichkeit hatte, in der 50fachen Menge heissen Wassers gelöst, zeigten beim Krystallisiren ein verschiedenes, u. zw. genau das von Hesse beschriebene Verhalten. Als aber das erstere durch rasches Erhitzen wieder gelöst und nach dem Erkalten ein Stäubchen Homosulfat eingeworfen wurde, mischten sich den durchsichtigen Prismen weisse haarfeine Nadeln bei, die genau das Ansehen des nach Hesse isomeren Homocinchonidinsulfates hatten.

Eine kleine Menge (0·9 Grm.) des freien Cinchonidins in Form blättriger Krystalle zeigte den Schmelzpunkt 200—201, Homocinchonidin, das sich im Äusseren nur unwesentlich von dem ersteren unterschied, schmolz bei 205 bis 206. Ersteres behielt seinen Schmelzpunkt als es in das Chloroplatinat verwandelt und nach Zersetzung dieses mit Schwefelwasserstoff (Chlorkalium wirkt auf das Platindoppelsalz so gut wie nicht ein) wieder in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt worden war. Der Schmelzpunkt erhob sich auf 202 als die Base im Wege des Chlorhydrates gereinigt, und auf 203 als noch aus letzterem das neutrale Tartrat und aus diesem wieder die freie Base bereitet wurde. Während anfänglich beim Krystallisiren aus Alkohol lange schmale Blätter, gänzlich verschieden von den Prismen des „Homocinchonidins" anschossen, nahmen diese im Verlauf der beschriebenen Umwandlungen mehr und mehr die Formen der nach Hesse isomeren Homobase an.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, obiges Chlorhydrat krystallografisch zu untersuchen, und fand dasselbe identisch mit dem von mir untersuchten Salze, das Hesse als Homocinchonidinchlorhydrat auffasst.

Alle diese Erscheinungen machen es wahrscheinlich, dass Hesse's Cinchonidin der Wesenheit sein Homocinchonidin, gemengt mit einer schwer abscheidbaren Verunreinigung ist, über deren Natur die folgenden Versuche mit Hesse's „Cinchonidinsulfat" Aufschluss geben dürften.

Das von Herrn Hesse freundlichst zur Verfügung gestellte Material (6 Grm.) stellte glänzende Nadeln dar, die im Äusseren vollkommen verschieden von dem „Homocinchonidinsulfat" waren. Die aufeinanderfolgende Verwandlung desselben in das Tartrat und in das Chlorhydrat lieferte Fractionen der freien Base vom

Schmelzpunkt 200 bis 203, es konnte aber ein differentes Verhalten der einzelnen Fractionen nicht beobachtet werden. Dies war aber deutlich wahrnehmbar, als die vereinigte Base oftmals aus Alkohol krystallisirt wurde, es zeigte sich hier abermals die oben beschriebene Formänderung und die schliesslich erhaltenen tafelförmigen Krystalle zeigen nach Prof. v. Lang's Messungen genau dieselben Formen wie das „Homocinchonidin." Der schwerlöslichste Theil der Base in das neutrale Sulfat verwandelt, zeigte beim Erkalten der heissen Lösung nur mehr vereinzelte nadlige Krystalle, die von diesen rasch abgegossene noch warme Lauge erstarrte vollständig zu einer Gallerte äusserst feiner Nadeln, die vom Sulfat des Homocinchonidins nicht mehr zu unterscheiden waren, und nach dem Absaugen mit Ammoniak zersetzt, eine Base lieferte, die aus Alkohol krystallisirt, bei 200° erweichte, erst bei 205° aber vollständig geschmolzen war, also den Schmelzpunkt eines nicht absolut reinen „Homocinchonidins" besass.

Die Base der gesammten alkoholischen Mutterlaugen, gleichfalls in das neutrale Sulfat übergeführt und einer sehr oftmaligen, systematischen fractionellen Krystallisation aus Wasser unterworfen, zeigte, dass die glashellen Nadeln, die anfänglich sich zeigen, einer Zerlegung fähig sind in weisse, lange, weiche Prismen, die schwerer löslich sind und stets vereinzelt anschiessen und in leichter lösliche Krystallisationen, die das Aussehen des Homocinchonidinsulfates besitzen.

Bald zeigten die schwerer löslichen Krystallisationen beim Wiederauflösen in Wasser eine schwache blaue Fluoreszenz, die durch Schwefelsäurezusatz wesentlich stärker wurde, welche Erscheinung nach wiederholter Krystallisation immer mehr zunahm, schliesslich resultirten circa 0·1 Grm. eines Sulfates des mit Chlor und Ammoniak die Chininreaction deutlich zeigte.

Andererseits lieferten die leichtlöslichsten Antheile endlich ein gallertartig erstarrendes Sulfat, das nach dem Absaugen durch $1^1/_2$ Stunden auf poröser Platte liegen blieb.

0·2549 Grm. dieses Sulfates wogen nach 14 Stunden 0·2324 Grm.
„ „ „ „ „ „ 18 „ 0·2319 „
„ „ „ „ „ „ 38 „ 0·2301 „
und nach dem Trocknen zwischen 110—120° .....0·2277 „

Es enthielt also ähnlich wie das Homocinchonidinsulfat schon nach Entfernung der Mutterlauge nur mehr 10·74 Percent Krystallwasser. das es in 14 Stunden bis auf 2·02 Percent durch Verwitterung verlor, während nach Hesse's Angaben das Cinchonidinsulfat an freier Luft nur langsam, und überhaupt nicht unter den 2 Mol. H_2O entsprechenden Wassergehalt von 4·84 Percent verwittern soll.

Die fractionirte Krystallisation des Sulfates wurde nicht bis zur völligen Auflösung des Gemenges geführt, da die mittleren Fractionen immer wieder die glashellen Nadeln der ursprünglichen Verbindung zeigten und hatte es den Anschein, als ob sehr geringe Mengen der schwerer löslichen chininhältigen Antheile genügen, um das Aussehen der sonst gallertartig krystallisirenden zu verändern.

Ein mit reinem „Homocinchonidinsulfat" angestellter Versuch zeigte in der That, dass ein Zusatz von 0·5 Percent Chininsulfat hinreiche, um den Verlauf der nach Hesse's Vorschrift vorgenommenen Krystallisationsprobe wesentlich zu alteriren und dass durch 1 Percent Chininsalz genau die glasglänzenden Nadeln seines „Cinchonidin's" entstehen, das also gewissermassen synthetisch darstellbar ist.

Andererseits büsst das zugesetzte Chininsulfat seine fluorescirenden Eigenschaften nahezu vollkommen ein, wie Versuche lehrten, bei denen einmal ein und dieselbe Menge Chininsulfat mit Homocinchonidinsulfatlösung das anderemal mit Wasser auf das gleiche Volum gebracht und den Versuchsflüssigkeiten gleichmässig immer grössere Mengen von Schwefelsäure zugesetzt wurden. Das Salzgemisch fluorescirte eben nur wahrnehmbar und kaum stärker als unter den gleichen Bedingungen das Homosalz für sich.

Das von O. Hesse jetzt als Cinchonidin beschriebene Alkaloid ist der Hauptsache nach also identisch mit seiner Homocinchonidinbase und verdankt seine unwesentlichen Eigenthümlichkeiten nur einer geringen Beimischung von Chinin; aus diesem Grunde und in Consequenz der Eingangs gemachten Erörterungen über Berechtigung des Namens Homocinchonidin empfiehlt es sich die letzte Bezeichnung aufzugeben und das linksdrehende

Chinaalcaloid der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ auch fernerhin Cinchonidin zu nennen.

Das Vorstehende berechtigt mich wohl, die endgiltige Entscheidung in der Eingangs erwähnten Streitfrage dem Leser zu überlassen, es enthebt mich auch der Verpflichtung eine Reihe von, wie mir scheint, unbegründeten Angriffen Hesse's [1] abzuwehren.

---

[1] Liebig's Ann. 205, 194.

Über die Dotterpigmente.

Von **Richard Maly** in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1881.)

Bei meinen schon vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über das sogenannte Luteïn, respective die Farbstoffe des Eidotters, lag zunächst der Gedanke vor, zu prüfen, ob sich irgend ein chemischer Zusammenhang zwischen demselben und den Gallenfarbstoffen oder dem Blutfarbstoffe nachweisen lasse, wenigstens in der Art, wie ein solcher Zusammenhang zwischen Blutfarbstoff und Gallenfarbstoffen untereinander besteht, was sich bekanntlich durch die Möglichkeit der Überführung beider in einen und denselben Körper das Hydrobilirubin ergibt.

Das Nachfolgende wird eine Lösung dieser Frage enthalten, und zwar wird sich ergeben, dass ein solcher Zusammenhang nicht stattfindet, und dass auch eine physiologisch zu vermuthende Verwendung der Dotterfarbstoffe für die Bildung von Blutfarbstoff mit grosser Wahrscheinlichkeit von der Hand zu weisen ist. Ausserdem werden Methoden beschrieben werden, durch welche die betreffenden Substanzen wenigstens einigermassen rein dargestellt werden können.

Bevor ich darauf eingehe, sei mir gestattet, die einzelnen einschlägigen Angaben aus der Literatur hier zusammenzustellen, da ich nicht finden kann, dass dieselben irgendwo gesammelt worden wären.

In seiner Thierchemie sagt Berzelius[1] von den Dotterfarbstoffen Folgendes: „Chevreul fand einen röthlichen und einen gelblichen Farbstoff darin (d. h. im Hühnereidotter), welchen

[1] Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius, übersetzt von F. Wöhler. Band 9, pag. 651, 1840.

letzteren er mit der gelben Materie der Galle verglich." Das von Berzelius nicht citirte Original habe ich nicht weiter aufzusuchen mich bemüht, da bei der Sorgfalt, mit der Berzelius in diesem berühmten Buche alle Angaben seinerzeit aufgenommen hat, dasselbe nicht mehr enthalten haben dürfte.

Gobley[1] zählt im Eidotter 12 Körper auf, darunter einen gelben und einen rothen Farbstoff, die er so darstellte; er behandelte Eigelb mit heissem Alkohol, schied durch Abkühlen Olein und Cholesterin ab, wobei ein Farbstoff mit „ziemlich entschieden rother Farbe" gelöst blieb. Durch Wiederauflösen des Cholesterins in Alkohol und Auskrystallisirenlassen desselben blieb ein mehr gelbgefärbter Stoff zurück. Fest oder rein konnte keiner von beiden Körpern erhalten werden. Der rothe schien in Weingeist löslicher zu sein als der gelbe; im rothen liess sich auch Eisen nachweisen. Später hat Gobley[2] die Karpfeneier untersucht; auch von ihnen sagt er, der eine Farbstoff darin ist mehr roth und eisenhaltig, er sei das Analogon vom Blutroth, der andere ist mehr gelb, er wird mit dem gelben Blutserum- und Gallenfarbstoff verglichen.

Die grünen Hummereier haben Valenciennes und Fremy[3] extrahirt. Der daraus erhaltene Farbstoff war eine grüne harzartige Substanz, die durch verschiedene Einflüsse, so durch Trocknen im Vacuum, durch Berührung mit Alkohol, durch Reiben etc. roth geworden sein soll. Ebenso soll sich auch der in den Hummerschalen selbst enthaltene Farbstoff verhalten haben.

Ein wenig mehr als das Vorhergehende trugen zur Charakteristik der Dotterfarbstoffe die Arbeiten von Städeler und von Holm bei, durch welche einerseits die Aufmerksamkeit auf ähnlich sich verhaltende gelbe Farbstoffe anderer Fundstellen gelenkt, andererseits in bestimmter Weise die Verschiedenartigkeit vom gelben Gallenfarbstoff und vom Dotterfarbstoff nachgewiesen wurde. Nachdem nämlich der gelbe Gallenfarbstoff das Bilirubin krystallinisch erhalten und vor Allem durch Städeler in seinen Haupteigenschaften beschrieben war, hat F. Holm[4] daran

---

[1] Lieb. Annal. 60, 275, und chem. Centralblatt 1846.

[2] Chemisches Centralblatt 1850, 381.

[3] Daselbst 1854, 623.

[4] Journal für praktische Chemie 100; 142, 1867.

anschliessend gezeigt, dass die sogenannten Hämatoidinkrystalle aus den apoplectischen Cysten — welche von den Pathologen zumeist als Bilirubinkrystalle angesprochen wurden — davon verschieden sind, und ebenso, dass auch der gelbe, zum Theil in hämatoidinähnlichen mikroskopischen Kryställchen in den Corpora lutea der Kuh vorkommende Farbstoff keinesfalls Bilirubin ist.

Im Zusammenhange mit Holm's Beobachtungen hat dann Städeler[1] die Untersuchung der farbigen Körper des Hühnereidotters aufgenommen und gefunden, dass der Farbstoff davon — Städeler spricht in der Einzahl — ebenfalls vom Bilirubin vollständig verschieden ist, dass er aber in Lösungsverhältnissen und Farbenreactionen mit dem Farbstoffe der apoplectischen Cysten dem sogenannten Hämatoidin und mit dem der Corpora lutea übereinstimmt.

Städeler's Angaben bilden eigentlich die einzige Vorarbeit über den Gegenstand; er schüttelte nichtcoagulirten Hühnereidotter mit Äther, wobei Farbstoff und Fett in den Äther übergehen, verseifte den Ätherrückstand mit Natron und zog den Seifenleim wieder mit Äther aus. Dieser Ätherauszug hinterliess aber nochmals ein nicht oder schwierig verseifbares Fett, das allmälig Cholesterin ausschied, butterartig erstarrte, und goldgelb gefärbt war. Dieses farbstoffreiche Fett war das Präparat Städeler's. Es hatte Ähnlichkeit mit dem hämatoidinhaltigen Fette der Eierstöcke, löste sich mit goldgelber Farbe in Äther und Chloroform, in Schwefelkohlenstoff mit orangenfarbener. Beim Zerrühren mit wenig einer concentrirten Salpetersäure färbte es sich vorübergehend rein blau. Bei Gegenwart von Weingeist wurde es von Salpetersäure ohne Farbenspiel entfärbt.

Hiemit hatten Städeler und Holm ein unterscheidendes Merkmal zwischen Dotterfarbstoff und dem der Corpora lutea[2]

[1] Journal für praktische Chemie 100; 148, 1867.

[2] Das Hämatoidin der (apoplectischen) Cysten meine ich hier nicht, da E. Salkowski Chemisches Centralblatt 1869, 32 aus dem Inhalte einer Strumacyste einmal ein sogenanntes Hämatoidin erhielt, das alle Eigenschaften des Bilirubins besass. Der Name Hämatoidin bedeutet daher nichts Chemischbestimmtes, ist nur der Ausdruck für rothe oder gelbe mikroskopische Kryställchen von thierischen Fundstellen, und wäre am besten zu streichen.

einerseits und dem Bilirubin andererseits constatirt: 1. die beiden ersteren lassen sich aus einer stark alkalischen Flüssigkeit mit Äther ausschütteln, während das Bilirubin umgekehrt sich aus solchen Flüssigkeiten nicht ausschütteln lässt, vielmehr durch Alkalien seiner Lösung in Chloroform, Äther etc. entzogen wird; 2. Gallenfarbstoff gibt mit Salpetersäure das bekannte Farbenspiel, auch bei Gegenwart von Alkohol, Dotterfarbstoff gibt mit Salpetersäure blaue Färbung, bei Gegenwart von Alkohol tritt aber durch Salpetersäure sofort Entfärbung ein.

Das Pigment aus dem Eierstocke der Kuh haben auch G. Piccolo und A. Lieben[1] untersucht. Sie verseiften das Ätherextract einer grossen Zahl gelber Körper, verdünnten, und konnten dann aus der Seifenlösung eine kleine Menge glänzender, mikroskopischer, dichroitischer Kryställchen abfiltriren, die aber nicht durch die Einwirkung des Alkalis erst entstanden, sondern bereits im ursprünglichen ätherischen Auszuge enthalten waren. Die Hauptmasse der Farbstoffe blieb in der Seifenlösung gelöst. Die Kryställchen waren in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, färbten sich unter dem Mikroskope mit concentrirter Schwefelsäure blau und verloren ihre rothe Farbe an der Luft, blieben ab davon geschützt, unverändert. Die Verfasser schlugen für ihre Krystalle die Namen Luteohämatoidin oder Hämoluteïn vor.

Thudichum[2] fasst in einer kurzen Mittheilung im Jahre 1869 eine Reihe gelber Farbstoffe verschiedener Örtlichkeiten, so die der Ovarien, des Eidotters, des Blutserums, der Zellen des Fettgewebes, des Milchfettes, der serösen Ergüsse, der Samen des Mais, des Fleisches von Pflanzenbeeren, der gelben Rüben, des Orleangelb und der gelben Blüthen von 42 Pflanzenspecies unter dem Namen Luteïn zusammen. Er spricht von „Krystallen des Luteïns", nennt sie scheinbar rhombische Tafeln, gibt aber nicht mit einer Silbe an, wie sie darzustellen wären, oder wo man sie finden könnte. In Alkohol, Äther und Chloroform soll das Luteïn löslich sein. Mit Salpetersäure soll es blau und dann wieder gelb werden, und im Spectrum sollen zwei oder auch drei Streifen auftreten. Die Körper von Holm und Städeler fallen nach Thu-

[1] Zeitschrift für Chemie 1868, 645.

[2] Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1869, 1.

dichum ebenfalls mit Luteïn zusammen, während die Gallenfarbstoffe auch Thudichum als völlig verschieden von seinem Luteïn erkennt.

Einen neuen Fundort für das gelbe mit Salpetersäure sich blau färbende Pigment hat dann Capranica[1] in seiner in Boll's Laboratorium in Rom ausgeführten Arbeit über die farbigen Substanzen der Retina angegeben. Es sind das die farbigen mikroskopischen Ölkugeln, die in der Retina fast jeden Wirbelthieres sich finden. Drei Farbreactionen hat Capranica an ihnen beobachtet: 1. concentrirte Schwefelsäure verwandelt unter dem Mikroskop die goldgelbe Farbe momentan in violett und sehr bald in tiefes Blau; 2. concentrirte Salpetersäure färbt für einen Augenblick blaugrün und macht dann farblos; 3. Jodkaliumjodlösung macht grün bis blaugrün. Die Hauptmasse dieser Kugeln ist eine Fettsubstanz. Durch Ausziehen der Netzhäute (vom Huhn) mit Alkohol erhielt Capranica eine gelbe Lösung, die auf Schwefelkohlenstoffzusatz röther wurde. Beide Lösungen absorbiren im Spectrum das Licht etwa von *b* an, und lassen nach starker Verdünnung noch zwei Streifen über, den einen um *F* herum, den anderen etwa in der Mitte zwischen *F* und *G*. Am Lichte blichen die Lösungen ab, wobei Luft ohne Einfluss sein soll. Darnach hält Capranica seinen Farbstoff für identisch mit dem im Eidotter und dem der Corpora lutea und behält den Namen Luteïn.

Endlich ist noch der Arbeiten Kühne's[2] zu gedenken. Derselbe nennt die Farbstoffe der retinalen Ölkugeln „die lichtbeständigen Farben" der Netzhaut im Gegensatze zum Sehpurpur, eine Gegenüberstellung, die nur relativ richtig ist. Durch Verseifung des Rückstandes der alkoholischen und ätherischen Auszüge aus den Netzhäuten vom Huhn, mit Natronlauge und Behandlung der rothen Seife mit Lösungsmitteln erhielt Kühne Lösungen von verschiedenen Farben: mit Petroleumäther einen gelbgrünen Auszug, den er Chlorophan nennt, mit Äther einen gelben, den er Xantophan nennt, worauf die Seife als rosenrothe Masse zurückblieb (Rhodophan). Die Absorptionsspectra wiesen, wie bei Cap-

[1] Archiv für Anat. und Physiol. Physiol. Abtheil. Jahrg. 1877, 283.

[2] Untersuchungen a. d. physiol. Instit. Heidelberg 1, 341, und Jahresberichte für Thierchemie 8, 280.

ranica Verdunklung im violetten Theile und im gemischten Ätherextract meist zwei Streifen auf. Die alkoholisch-ätherische Lösung vom Eidotter fand Kühne spectraliter den retinalen Lösungen ähnlich; mehrere der Farbe nach unterschiedene Lösungen aus Dotterseife zu erhalten, gelang aber nicht.

Nach diesem Stande der Kenntnisse kommen an verschiedenen thierischen (und pflanzlichen) Fundstellen ein oder mehrere gelb- bis orangenrothe Farbstoffe vor, die vom Bilirubin definitiv verschieden, untereinander durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, ihre Farbreaction mit Salpetersäure, ihre lichtabsorbirenden Eigenschaften und ihr nach einiger Zeit stattfindendes Abbleichen charakterisirt sind. Krystallisationsvermögen scheint ihnen nur ausnahmsweise (Hämatoidinkrystalle der gelben Körper im Eierstock) zuzukommen, meist sind sie nur in alkoholischen oder ätherischen Lösungen oder als gefärbte Seifen erhalten worden. Die Schwierigkeit der Untersuchung liegt hier vor Allem in der Beschaffung des Materials, denn mit so minimalen Mengen, wie sie die retinalen Ölkügelchen darstellen, wird sich eine eigentlich chemische Untersuchung nie ausführen lassen, und andererseits liegt sie wie beim Hühnereidotter in der grossen Masse von Fett und der Gegenwart von anderen unbekannten Substanzen.

Es schienen mir desshalb für eine derartiger Untersuchung wegen ihres geringen Fett- und hohen Farbstoffgehaltes die rothen Eier der Seespinnen *(Maja Squinado)*, die man von den Küsten Istriens im Frühjahre erhalten kann, ein geeignetes Materiale, und ich zweifle nicht, dass jede weitere Untersuchung sich desselben mit Vortheil bedienen wird. Jedes Weibchen dieser Thiere hat in einer, wie eine flache Schale mit der Convexität nach aussen auf den Bauch gelegten Schwanzklappe (richtiger Abdominalplatte) circa eine kleine Handvoll dieser prächtig rothen (nackten) Eidotter, an chitinösen Trägern (Abdominalfüssen, Bauchfüssen) befestigt. Jeder Abdominalfuss bildet mit den daran hängenden Eiern ein Träubchen, das man mit einem Scheerenschnitt herauslösen kann. Es ist nicht schwer und nicht gar zu kostspielig, sich einige Kilo solcher Eier zu verschaffen, die einen sehr ansehn-

lichen Farbstoffgehalt repräsentiren. Doch muss man dieselben aus dem lebenden Thiere herausnehmen, denn nach dem Tode zersetzen sie sich rasch wie alle Meeresproducte und werden bald übelriechend und missfärbig.

Einige Bestimmungen über den Wasser- und Aschegehalt und über den Gehalt an Alkohol- und Ätherextract der frischen Eier hat für mich Herr Hinteregger ausgeführt.

I. 5·5967 Grm. frische Eier gaben bei 100 bis 110° C. anhaltend getrocknet 3·682 Grm. oder 65·7% Wasser ab.

II. 5·639 Grm. Eier eines anderen Thieres verloren 3·525 Grm. oder 62·52% Wasser.

Im Mittel beträgt der Wassergehalt 64·1%.

Eine andere Partie vorher getrockneter Eier wurde in dem von mir [1] beschriebenen Extractionsapparate erst mit Äther und darauf mit Alkohol heiss extrahirt. Es gaben:

5·915 Grm. trockener Eier 0·8152 Grm. oder 13·78% Ätherextract und 1.448 Grm. oder 24·47% Alkoholextract. Der Rückstand im wesentlichen aus Eiweisskörper bestehend, lieferte 0·1683 Grm. oder, auf die ursprünglichen trockenen Eier bezogen, 2·84% Asche.

Man sieht hieraus, dass die Seespinneneier gegenüber den Vogeleiern (respective Vogeleidottern) sehr arm an Fett sind, denn in den 13·7% Ätherextract ist auch der grösste Theil des Farbstoffes und das Cholesterin enthalten.

Wegen der Zersetzlichkeit der frischen nassen Eier (Dotter) muss man den Vorrath conserviren, was sich auf mancherlei Weise gut ausführen lässt. In wässeriger Salicylsäurelösung halten sich die Eier wochenlang mit ihrer unverändert rothen Farbe, nur die darüberstehende Flüssigkeit wird trüb und schimmelig. Wirft man sie in Alkohol, so geht der Farbstoff allmälig aber langsam mit morgenrother oder gelbrother Farbe in Lösung. Rascher und vollständiger nimmt Äther den Farbstoff auf, und selbst bei jahrelangem Aufbewahren unter Äther in verschlossenen Flaschen tritt keine Änderung in der Tingirung ein. Ebenso vollständig zieht Chloroform den Farbstoff aus, und wenn man dieses einmal erneuert, so sind die Eier farblos geworden und sehen aus wie

[1] Sitzungsb. d. k. Akad. Bd. 70, III. Abth., Juni 1874.

etwas opake homöopathische Kügelchen; der Chloroformauszug ist granatroth. Beiläufig ähnlich verhalten sich auch Benzol und Toluol. Petroleumäther nimmt weniger Pigment auf und färbt sich schwächer; unter ihm aufbewahrt werden die Eier mit der Zeit dunkler, missfärbig und faulig. Starke Essigsäure macht die Eier aufquellen und nimmt auch nach einem halben Jahre nur wenig Pigment auf. Ähnlich wirkt Glycerin unter guter Erhaltung des Pigmentes. Auch unter wässerigem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge bleiben die Farbstoffe ziemlich erhalten.

Ich habe grosse Mengen der Eier mit Alkohol und mit Chloroform erschöpft, und viele Liter der intensiv gefärbten Extracte verarbeitet.

Sehr viel zweckmässiger ist es aber, um später ein feines Pulver daraus machen zu können, und um in der Anwendung der Lösungsmittel sich freie Hand zu lassen, die Dotterträubchen zu trocknen. Von der Abdominalplatte genommen und in ebene Schalen gelegt, trocknen sie bei 35—40° C. binnen einem Tage vollkommen aus mit Erhaltung der Farbe und Durchscheinbarkeit. Wegen des geringen Fettgehaltes werden sie brüchig spröde und lassen sich zu einem feinen, weichen, trockenen, röthlichen Pulver zerreiben, das an die Lösungsmittel in viel kürzerer Zeit und vollständig den Farbstoff abgibt.

Dieses nicht stärker als zum Trocknen nöthig, erhitzt gewesene Dotterpulver gibt schon an kaltes Wasser den Farbstoff ab, während die unzerriebenen Dotter dies nicht thun.[1] Überhaupt löst sich ein grosser Theil der Eiermasse im Wasser, aber die Lösung ist etwas trübe und filtrirt langsam. Sie enthält viel Eiweiss, coagulirt beim Kochen, und ebenso durch Zusatz von Essigsäure mit überschüssigem Kochsalz in der Kälte. Das flockige, wie es scheint auch wachs- und protagonartige Substanzen enthaltende Coagulum reisst einen grossen Theil des Farbstoffes aus der Lösung mit. Auch starker Alkohol macht den wässerigen rothen Auszug gerinnen, aber in diesem Falle bleibt der meiste Farbstoff im Filtrat, und der Rest lässt sich dem Coagulum durch weiteren warmen Alkohol fast ganz entziehen.

[1] Werden diese erhitzt, so hält das im Dotterbläschen coagulirende Eiweiss die Pigmente zurück, und in der trüben Flüssigkeit finden sich nur phosphorhältige Körper.

Zunächst war nun zu sehen, ob dieser reichlich zu habende Seespinnendotterfarbstoff übereinstimmt mit dem der Hühnereidotter, dem der Retina u. s. w., denn nur dann bot er ein grösseres Interesse und ein wichtiges Ersatzmaterial für die in grösserem Quantum unzugänglichen „Luteïne" der Wirbelthiere. Die älteren Angaben bieten zu solchem Vergleiche genügende Anhaltspunkte, und liessen, wie das Folgende ergibt, Übereinstimmung erkennen.

Der alkoholische Auszug der Seespinnendotter ist völlig klar, gelb-feuerroth; auch in dünner Schichte geht bei dieser Concentration nur roth und etwas gelb hindurch, das ist von 25—70 meiner Scala[1] entsprechend dem Intervalle *a* bis *E*, das ganze violette Ende des Spectrums ist scharf abgegrenzt und dunkel. In verdünnterer, etwa 1·5 Ctm. dicker, nur mehr gelb erscheinender alkoholischer Lösung verhält sich das rothe Ende des Spectrums ziemlich gleich, aber zwischen 75—90 der Scala ist ein dunkler, etwas verschwommener Streifen zu sehen, der also um *F* herum liegt und nach beiden Seiten hin eine beträchtliche Ausdehnung hat. Dann wird das spätere Blau bis über *G* hinaus wieder sichtbar.

Ganz ähnlich verhält sich Chloroformlösung; in concentrirterer Lösung schneidet das sichtbare Spectrum bei etwa 70 ab, in ganz verdünnter bleibt ein Schattenstreif im Grünblau.

Dunstet man etwas der alkoholischen Lösung ab, so gibt der Rückstand, mit einem Tropfen gelber Salpetersäure befeuchtet, dunkelblaue Färbung, die auf Zusatz von Wasser oder von Alkohol verschwindet. Mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, gibt der Rückstand eine schmutzig blaugrüne Färbung.

Durch Alkalien oder Ammoniak lässt sich der chloroformigen oder ätherischen Lösung der Farbstoff nicht entziehen. Dies alles zeigt daher, dass der vorliegende Farbstoff mit dem der Hühnereidotter und der anderen Fundstellen übereinstimmt.

Bei den Versuchen, den Farbstoff besser als bisher zu isoliren, ergab sich bald, dass nicht ein, sondern dass bestimmt zwei Farbstoffe vorliegen, ein gelber und ein rother, dass also die bisher als Luteïn bezeichnete Substanz

[1] $Li = 35$; $Na = 50$; $Tl = 65$.

ein Gemenge ist. Ich werde zuerst drei der einfacheren Versuche beschreiben, durch die eine Trennung beider Pigmente bewerkstelliget werden kann.

I. Trennungsmethode.

Wird das trockene Dotterpulver mit kaltem Wasser extrahirt, das Filtrat nach dem Zusatze eines Tröpfchens Essigsäure durch Kochen coagulirt, das die Pigmente einschliessende Coagulum getrocknet, und die erhaltene hornige Masse nach dem Zerreiben mit feinem Quarzsand in einem kleinen Extractionsapparate mit Petroläther erschöpft, so erhält man eine stark gefärbte, bernsteingelbe Lösung. Wird dann der so ausgekochte Rückstand in gleicher Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so resultirt eine rothe Flüssigkeit, in dünnen Schichten rein rosa oder purpurn, in dickeren braunroth. Man erhält übrigens die beiden verschiedenfarbigen Extracte auch, wenn man das getrocknete Dotterpulver direct mit den Lösungsmitteln aufeinanderfolgend behandelt.

Da aber Capranica (l. c.) ganz richtig beobachtet hat, dass dem Schwefelkohlenstoff überhaupt die Eigenschaft zukommt, das sogenannte Luteïn mit dunklerer Farbe und mehr rothem Ton zu lösen, so kann man nicht beide Extracte, das von Petroleum und von Schwefelkohlenstoff, direct vergleichen. Dunstet man jedoch sowohl von dem einen wie von dem anderen etwas ab, und übergiesst die Rückstände mit Alkohol, so löst sich überall etwas Farbstoff auf, aber vom Petroleumrückstand bleiben gelbe Öltropfen, vom Schwefelkohlenstoffrückstand dunkelrothe zurück.

Dasselbe zeigt sich mit Umgehung des Schwefelkohlenstoffes, wenn man in folgender Weise operirt. Die gepulverten Eier werden zuerst im Extractionsapparate mit Petroleumäther ausgekocht, man erhält den gelben Farbstoff in Lösung. Das erschöpfte Eierpulver wird nach dem Abdunsten des Petroleums mit kaltem Wasser behandelt, wobei man eine dunkelrothe allen noch übrigen Farbstoff enthaltende, sehr leicht und völlig klar filtrirende Lösung erhält. Man hat so auch einige Trennung der übrigen Bestandtheile bewirkt; die Petroleumlösung enthält ausser dem gelben Pigment alles vorhandene Fett, die rothe wässerige ausser dem rothen Pigment die Eiweissstoffe und protagonartige Körper.

Die Spectra dieser zwei Lösungen sind etwas verschieden, und gestalteten sich bei Gaslicht (Sonnenlicht war damals nicht zu haben) so. Die gelbe Petroleumlösung lässt Roth, Gelb etwas Grün hindurch, während das violette Ende von 75 an dunkel ist; bei stärkerer Verdünnung rückt der sichtbare Theil nach rechts und es bleibt ein schwacher Streifen bei 80 — 90, d. h. um *F* herum. Die rothe wässerige Lösung verhält sich in stärkerer Concentration ziemlich wie die gelbe, bei stärkerer Verdünnung hellt sich aber das Spectrum gegen das violette Ende hin auf, ohne dass ein Streifen erkennbar wäre.

II. Trennungsart.

Digerirt man den alkoholischen Eierauszug mit gutwirkender Thierkohle (Fleischkohle), und filtrirt nach 3 — 4 Stunden, so fliesst nur ein gelbes Filtrat ab, während der rothe Farbstoff an der Kohle fest haftet, die denselben nach dem Auswaschen mit Alkohol leicht unter Bildung einer purpurfarbigen Lösung an Schwefelkohlenstoff abgibt.

Ich habe grössere Mengen alcoholischen Dotterauszuges so behandelt, und einige Vorversuche mit den getrennten Lösungen angestellt. Das gelbe alkoholische Filtrat enthält noch die meisten anderen Stoffe, die aus den Dottern in den Alkohol übergehen und gibt abgedunstet einen gelben, wachsartigen Rückstand, in dem man nach Verschmelzen mit Salpeter und Soda viel Phosphorsäure findet. Im Spectrum sieht man wieder nach gehöriger Verdünnung den blassen Streifen zu beiden Seiten von *F*. Die Farbreactionen mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure treten hier nicht deutlich ein, die letztere färbt bald dunkelbraun, offenbar eine Verkohlungserscheinung.

Die rothe Schwefelkohlenstofflösung lässt beim Abdunsten einen kirschrothen noch etwas fettigen Rückstand, der mit einem Tropfen gelber Salpetersäure schön indigblau wird; die Farbe verschwindet von selbst ziemlich bald, noch rascher auf Alkoholzusatz. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Rückstand grün und später braun. Nach diesen Versuchen kommen die beiden Farbreactionen viel deutlicher dem rothen als dem gelben Pigmente zu. Phosphor, respective protagonartige Substanzen, sind in der rothen Lösung nicht mehr enthalten.

III. Trennungsart.

Am schönsten kann man den gelben vom rothen Farbstoff durch Baryt trennen. Setzt man zu dem alkoholischen, gelbrothen Dotterauszuge nicht zu wenig gesättigtes warmes Barytwasser und filtrirt nach einiger Zeit, so läuft leicht und klar ein citrongelbes Filtrat ab, während man am Filter einen mennigrothen Niederschlag hat. Das gelbe Filtrat nochmals mit etwas Barytwasser versetzt, bleibt gelb, und setzt nur eine Trübung ab, die sich zu weissen Flocken zusammenballt. Sonach scheint die Trennung beider Farbstoffe durch Baryt vollständig. Behandelt man den rothen Barytniederschlag, nachdem er mit Alkohol ausgekocht worden ist, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so erhält man den rothen Farbstoff in alkoholischer Lösung. Die Lösung ist concentrirt braunroth, wird durch Verdünnen nicht gelb, sondern relativ lichter und zuletzt rosafarbig. Die phosphorhaltigen Körper gehen zumeist in den Barytniederschlag ein, und finden sich dann in der rothen Lösung, die auch noch Fettsäuren enthält. Die Farbreactionen mit Salpetersäure und Schwefelsäure treten auch bei dieser Trennungsart besser mit dem Rückstande der rothen als der gelben Lösung ein.

Das Vorgebrachte zeigt also mit genügender Sicherheit, dass in den untersuchten Dottern zwei verschiedene Farbstoffe vorkommen, und dass es auf verschiedene Weise gelingt, sie der Hauptsache nach oder vielleicht, wie bei 3, vollständig voneinander zu scheiden. Viel grösser ist dann aber die Schwierigkeit, die einzelnen Farbstoffe von den anderen noch vorhandenen Dotterstoffen zu trennen. Eigentliche Fette, die ohnedies bei diesem Material zurücktreten, können in dem Alkoholauszuge nicht viele vorhanden sein, aber es sind freie Fettsäuren vorhanden, dann wallrath- oder wachsähnliche Substanzen, die schwer oder kaum verseifbar sind, ferner protagonartige Stoffe und deren Zersetzungsproducte, endlich Cholesterin. Diese Stoffe gehen, wenn man Isolirversuche anstellt, in fast alle Auszüge und Schüttelflüssigkeiten über, und da sie selbst als Lösungsmittel für die Pigmente dienen, wird durch ihre Gegenwart die Wirkung der Lösungsmittel unberechenbar alterirt. In den wässerigen Auszügen dienen die löslichen Albuminate als Pigmentlösungsmittel. Krystallisirt oder auch nur in Gestalt eines mikroskopischen Präpara-

tes habe ich die Pigmente nie erhalten, obwohl die Bedingungen hiezu nach den Erfahrungen, die man über die Bildung der Hämatoidinkryställchen im Fette der Eierstöcke hat, bei manchen Versuchen von mir günstig schienen. So gab der Chloroformauszug von etwa $^1/_2$ Kilo Dotter, nach dem Abdestilliren des etwa 2 Kilo betragenden Chloroforms ein grosses Quantum völlig klaren dunkelrothen Öles, das mehr als ein Vierteljahr lang stehen blieb, aber ausser etwas Fettsäuren nichts Krystallinisches abschied. Es scheint mir desshalb, wenn auch nicht unwahrscheinlich, doch nicht bewiesen, dass die spärlichen und ausnahmsweisen Befunde der sogenannten Hämatoidinkrystalle (soferne sie nicht Bilirubin sind) auf Identität mit den regelmässig und normal vorkommenden Dotterfarbstoffen zurückzuführen sind, und ich möchte daher Piccolo und Lieben's Bezeichnung Hämoluteïn für die nativen Kryställchen der Corpora lutea, nicht auf einen der Dotterfarbstoffe übertragen. Thudichum's Name Luteïn ist wie schon gezeigt, das Gemenge von meinem rothen und gelben Dotterpigment. Ich werde dieselben im Folgenden mit Dotterroth (Vitellorubin) und Dottergelb (Vitelloluteïn) bezeichnen, und dazu übergehen, zu beschreiben, inwieweit dieselben im Einzelnen rein darzustellen gelang, wobei in Anbetracht der Schwierigkeit, solche Körper zu fassen, das Erreichte immerhin einen Anfang für fernere Untersuchungen abgeben dürfte.

Darstellung des Vitellorubins.

Bei einer Reihe von Versuchen, an denen ich, wie sich später zeigte, leider zu lange festgehalten habe, bin ich vorzüglich davon ausgegangen, die mit Äther, Alkohol oder Chloroform gewonnenen Auszugrückstände zu verseifen und aus den so erhaltenen Lösungen oder den ausgesalzenen Seifen die Pigmente mit Lösungsmitteln wieder auszuziehen oder auszuschütteln. Die ätzenden Alkalien wirken nämlich, soferne man aus der Unveränderlichkeit der Tingirungen schliessen darf, keineswegs auf die Pigmente ein, und man kann ihrer Wirkung freies Spiel lassen. Obwohl ich später eine ergiebigere Methode zur Abscheidung des Vitellorubins beschreiben werde, so haben doch die Verseifungsversuche in ihrer mannigfaltigen Variation mir zuerst die

Substanz geliefert, und das Resultat ergeben, dass das Vitellorubin sich mit Alkalien und alkalischen Erden verbindet, dass diese Verbindungen nur noch in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber nicht mehr in Alkohol löslich sind, sonach mit Alkohol aus den obigen Lösungen ausgefällt und damit gewaschen werden können.

Ein solcher Verseifungsversuch ist z. B. folgender: von etwa einem Liter alkoholischen Dotterauszuges wird die Hälfte des Alkohols abdestillirt und der Retortenrückstand, in dem sich etwas dickflüssiges Öl von der übrigen Flüssigkeit separirt hat, mit Ätznatron erwärmt. Nach dem Erkalten resultirt eine dunkelrothe trübe, viel Farbstoff in der Trübung enthaltende Flüssigkeit, die mit verdünnter Kochsalzlösung und viel Äther geschüttelt, und zur besseren Klärung mit etwas Alkohol vermischt wird. Nach einiger Zeit trat ziemlich gute Trennung in folgende drei Schichten ein: 1. eine untere wässerige, wenig gefärbte; 2. eine mittlere kleine, gefärbte, die wesentlich eine alkoholisch-ätherische Seifenlösung ist; und 3. eine obere ätherische Schichte, die in ihrem unteren Theile ein rothpulveriges Sediment hat. Die unterste Schichte wird entfernt, die mittlere, welche sich aus dem Scheidetrichter abgelassen, sowohl mit Wasser als Alkohol mischt, wird auch nicht weiter berücksichtiget. Der in der ätherischen Schichte suspendirte Niederschlag besteht aus Farbstoff, wachsartiger und phosphorhältiger Substanz, brennt am Platinblech mit leuchtender Flamme und Acroleïngeruch. Das ätherische Filtrat hingegen enthält die Farbstoffe einigermassen rein; es wird destillirt und gibt einen rothen Rückstand, der nicht mehr fettig aussieht, sondern nur neben Farbstoff Krystallflitter von Cholesterin enthält. Beim Übergiessen mit warmem Alkohol löst sich das letztere sowie der vorhandene gelbe Farbstoff auf, und am Boden des Destillirkolbens bleibt eine Schichte der dunkelrothen amorphen Verbindung des Vitellorubins mit Alkali. Sie wird so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser sich nicht mehr färbt. Sowie man dann Chloroform oder Schwefelkohlenstoff dazu bringt, löst sich das Ganze sofort im ersteren Lösungsmittel mit dunkelbraunrother, im letzteren mit purpurrother Farbe. Aus der Chloroformlösung erhält man durch Vermischen mit viel Alkohol die Verbindung als rothflockigen Niederschlag, der sich in Alkohol vertheilt, sofort

löst, sobald man eine kleine Menge Essig- oder Salzsäure hinzufügt und dadurch das Alkali entzieht. Durch Vermischen der angesäuerten Lösung mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des Äthers erhält man dann das freie Vittellorubin, so rein als ich es bisher darzustellen vermochte.

Bei dieser Art der Darstellung hat man ungeheure Verluste, und es ist schwierig, ein Viertelgramm des Pigments zu gewinnen. Sehr viel mehr, aber weniger rein, namentlich mit Fettsäuren verunreinigt, erhält man das rothe Pigment, wenn man von der früher erwähnten Barytfällung ausgeht. Der alkoholische Dotterauszug wird mit heissem Barytwasser versetzt, der mennigrothe Niederschlag filtrirt, mit Alkohol so lange gewaschen, bis dieser farblos abläuft, worauf man in verdünnte Salzsäure zur Zerlegung einträgt. Es scheidet sich ein auf der wässerigen Lösung schwimmender, krümmlich weicher, kirschroth gefärbter Niederschlag ab, der aus Vitellorubin und Fettsäuren (Ölsäure?) neben etwas phosphorhaltiger Substanz besteht. Um daraus einen Theil der letzteren Körper zu entfernen, habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen: Der rothe krümmliche Niederschlag wird noch feucht mit gebrannter Magnesia zerrieben, die rothe Masse mit Alkohol kalt ausgezogen und darauf in einem Kolben mit Äther oder Chloroform digerirt. Die weitaus grösste Menge Farbstoff geht in Lösung, die man abfiltrirt und mit viel Alkohol ausfällt. Der reichliche, aus dunkelrothen Flocken bestehende Niederschlag ist leicht filtrirbar, und trocknet nach dem Waschen mit Alkohol unter der Luftpumpe zu einem schwarzrothen Körper, der sich leicht zu einem zinnoberrothen Pulver zerreiben lässt. Er stellt die Magnesiumverbindung des Vitellorubins dar, aber freilich noch mit einer anderen organischen Magnesiaverbindung verunreinigt. Welcher Art diese ist, vermag ich nicht anzugeben, denn fettsaure (stearinsaure) Magnesia ist in Chloroform nicht löslich, und kann daher bei der Behandlung der rothen Magnesiapasta nicht mit in das Chloroform übergegangen sein. Auch Phosphor ist durch Schmelzen mit Soda und Salpeter noch in dem Präparate nachzuweisen, hingegen ist Eisen einmal nur in undeutlicher Menge, in einem anderen Präparate gar nicht gefunden worden, so dass ich das Vitellorubin für eisenfrei ansehe. Viel wichtiger und geradezu überraschend ist aber, dass das Vitello-

rubin auch keinen Stickstoff enthält, was auf mehrfache Weise, zuletzt auch durch Dumas' Methode in einem quantitativ gehaltenen Versuche constatirt wurde.

Versucht man mit der Magnesiumverbindung weitere Reinigungsversuche anzustellen, so scheint kaum etwas anderes zu erübrigen, als dieselbe mit Salzsäure oder Essigsäure wieder zu zerlegen, in Äther zu lösen und mit Laugen zu schütteln. Dabei treten aber sofort wieder die grossen Verluste, durch Übergang von Farbstoff in die alkalische Lösung, schlechte Abgrenzung der Schichten etc. ein.

Von den Eigenschaften des Vitellorubins ist noch zu erwähnen, dass es sich im freien Zustande in Alkohol mit braunrother Farbe löst, die bei Verdünnung in reines Rosa übergeht. Äther und Chloroform lösen es ebenfalls. Gelbe Salpetersäure färbt augenblicklich indigblau, wenn man einen Tropfen darauf bringt;[1] die Färbung verschwindet von selbst, nach einigen Secunden. Concentrirte Schwefelsäure löst zur dunkelsaftgrünen Flüssigkeit vor beständigerer Färbung. Jodhältige Jodkaliumlösung erzeugt nichts; Chlorwasser und ebenso schwefelige Säure wirken langsam bleichend. Concentrirte Salzsäure macht missfärbig violett. Verdünnte Schwefelsäure unter Zusatz von ein wenig Braunstein oder chlorsaurem, oder chromsaurem Kali bewirkt keine auffällige Erscheinung.

Das Spectrum der weingeistigen Lösung gibt, mit Sonnenlicht gemacht, einen breiten Streifen von 75—90 meiner Scala; er schliesst *F* ein. Das Vitelloluteïn gibt ein völlig davon verschiedenes Spectrum.

Sehr auffallend ist die Lichtempfindlichkeit des Vitellorubins. Seine Lösungen und die trockene Magnesiumverbindung halten zwar ziemlich lange aus, ohne dass man eine Veränderung sieht; aber in dünnen Schichten, oder wenn Papierstreifen mit der Lösung getränkt werden, tritt bald Bleichung ein. Ich habe von der Magnesiumverbindung in Schwefelkohlenstoff gelöst und die purpurrothe Lösung in mehreren Porzellanschiffchen eintrocknen lassen. Das eine blieb am Fenster bloss mit einer Glasschale bedeckt stehen, das zweite kam in ein Glasrohr, das mit Kohlen-

[1] Die Magnesiumverbindung gibt genau die gleiche Reaction.

säure gefüllt, an einem Ende verschlossen, am anderen aber mit einem geöffneten Kipp'schen Apparate verbunden wurde, so dass keine Luft eindringen konnte, und wurde ebenfalls an das Fenster gestellt. Nach zwei Tagen war die Substanz im Luftschiffchen ganz blass, nur an einzelnen kleinen Stellen noch roth, nach wieder zwei Tagen war im Schiffchen gar nichts mehr zu sehen, wie ein weisser Hauch, während die Substanz des CO_2-Schiffchens noch die ursprüngliche dunkelrothe Farbe hatte. Dieses roth gebliebene Schiffchen wurde nun in eine Pappschachtel gelegt, also mit Luft zusammen, aber im Finstern aufbewahrt; nach drei Tagen, als die Schachtel wieder geöffnet wurde, war auch diese Substanz abgebleicht. Also findet Oxydation auch ohne Licht in völliger Dunkelheit statt.

Weisses Schreibpapier mit der chloroformigen Lösung getränkt, ist dunkelrosenroth; ein Streifen davon in's Sonnenlicht gelegt, ist schon nach 2—3 Stunden ganz weiss geworden, im zerstreuten Lichte dauert es etwa 1—2 Tage. Legt man eine ausgeschnittene Figur aus Papier auf das getränkte Papier, und dieses in die Sonne, so hat man nach ein paar Stunden ein Bild davon, natürlich ein vergängliches.

Vitelloluteïn.

Das Vitelloluteïn scheint noch schwieriger zu isoliren zu sein. Es ist von dem Vitellorubin vor Allem durch die Unfähigkeit unterschieden, sich mit Basen zu verbinden. Auf folgende Art, glaube ich, einigermassen der Reindarstellung nahegekommen zu sein. Das alkoholische Filtrat vom rothen durch Barytwasser erzeugten, das Vitellorubin einschliessenden Niederschlag wird nochmals mit etwas Barytwasser versetzt, der nun weisse Niederschlag entfernt und das Filtrat mit Petroleumäther geschüttelt. Der letztere nimmt einen Theil des gelben Farbstoffes auf und lässt beim Abdestilliren auch noch ziemlich viel Cholesterin; diese Portion wird entfernt, ebenso auch ein zweites Schüttelpetroleum. Schüttelt man dann von neuem, so geht nochmals gelber Farbstoff in Lösung, der dann beim Abdestilliren des Petroläthers als stark gelber Rückstand hinterbleibt, indem von Fett oder Cholesterin nichts mehr zu bemerken ist. Er löst sich mit Hinterlassung

einiger Flocken in Alkohol. Seine Lösungen sind rein und hellgelb, etwa wie die neutraler Alkalichromate. Sein Spectrum im Sonnenlichte betrachtet, ist völlig verschieden von dem des Vitellorubins. Es zeigt nämlich zwei deutliche, schmale Streifen von 80—90 und von 100—105, also den einen die *F*-Linie einschliessend, während der zweite gerade in der Mitte des Zwischenraumes von *F* und *G* liegt.

Gegen Salpetersäure und gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich dieses Pigment wie das Vitellorubin. Es ist ebenfalls stickstofffrei. Dadurch ergibt sich, dass beide Pigmente untereinander nahe verwandt sind, aber von dem Blutroth und den stickstoffreichen Gallenpigmenten principiell verschieden. Die im Eingange mir vorgelegte Frage ist sonach bis zu einem gewissen Grade beantwortet, und zwar wohl in einer Weise, die ganz unerwartet erscheint. Künftige Untersuchungen werden zeigen müssen, ob die Dotterpigmente eine stickstoffhaltige Gruppe aufnehmen, durch die sie zu dem werden können, was man physiologisch wohl von ihnen vermuthet: zu Blutroth, oder ob sie eine andere Bestimmung haben, und zur Hämoglobinbildung in keinem Zusammenhange stehen. Dies letztere wird auch noch dadurch wahrscheinlich, dass gerade die Crustaceen, die in ihrem Blute kein Hämoglobin enthalten, über eine so grosse Menge derselben Dotterpigmente verfügen, die auch im Wirbelthierei vorkommen.

Über Hydrochinon- und Orcinäther.

Von **P. Weselsky** und **R. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Wir haben in den Abhandlungen über Resorcinfarbstoffe[1] und Pyrogallussäureäther[2] begonnen, systematische Versuche über die Einwirkung des Weselsky'schen Reagens[3] auf Phenoläther mitzutheilen und nun zunächst die Hydrochinon- und Orcinäther in Untersuchung gezogen. Obwohl die damit erzielten Resultate kein besonderes theoretisches Interesse besitzen, glauben wir sie doch zur Vervollständigung unserer früheren Arbeiten in Kürze mittheilen zu sollen.

Hydrochinon. Aus dem Hydrochinonmonomethyl- und -äthyläther wurden je drei Körper isolirt.

Der Eine scheidet sich aus der ätherischen, mit grüner Salpetersäure versetzten Lösung in gelben Nadeln ab, die Ausbeute war aber so gering, dass Analysen nicht vorgenommen werden konnten.

Das aus dem Hydrochinonmonoäthyläther gewonnene Product schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, bei 213° C. unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und in kalter Kalilauge. Beim Erwärmen mit Kalilauge gibt es eine rothe Lösung, in welcher Säuren einen amorphen flockigen Niederschlag erzeugen. Vielleicht steht dieser Körper in Beziehung zur Nitranilsäure.

---

[1] Monatshefte f. Chemie I., 886.

[2] „ „ „ II., 212.

[3] Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung haben wir gefunden, dass das Weselsky'sche Reagens meist mit Vortheil durch rothe rauchende Salpetersäure ersetzt werden kann.

Die ätherischen Mutterlaugen enthalten noch zwei Producte, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Mononitro- und einen nicht flüchtigen Dinitrohydrochinonäther. Man kann sie daher nach der, in den früheren Abhandlungen beschriebenen Weise trennen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Mononitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OH$. Orangegelbe Nadeln, die bei 83° schmelzen und dem O-Nitrophenol ähnlich riechen. Stickstoff gefunden 8·52 %, berechnet 8·28%.

Dinitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3.OH$. Trübgrünliche flache Nadeln vom Schmelzpunkte 102°. Löst sich in warmer Kalilauge auf, beim Erkalten krystallisiren lange, lebhaft grünglänzende Nadeln des Kalisalzes aus. Stickstoff gefunden 12·81%, herechnet 13·04%.

Mononitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_3.NO_2.OC_2H_5.OH$. Hochgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 83° und dem Geruche der flüchtigen Nitrophenole. Stickstoff gefunden 7·84%, berechnet 7·65%.

Hydrochlorat des Monoamidohydrochinonäthyläthers, $C_6H_3.NH_2.OC_2H_5.OH.HCl$ durch Reduction der Nitroverbindung gewonnen bildet grosse, compacte Krystalle. Seine Lösungen sind ziemlich luftbeständig. Chlor gefunden 18·61%, berechnet 18·73 %.

Dinitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_2.(NO_2)_2.OC_2H_5.OH$. Bräunlich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 71 °C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8N_2O_6$
C....	42·41	42·11
H ...	4·03	3·51
N ...	12·42	12·28
O....	—	42·11

Orcin. Orcinmono- und Diäthyläther gaben dieselben Producte und zwar flüchtigen und nicht flüchtigen Mononitroorcinmonoäthyläther und in geringer Menge einen ätherlöslichen

Farbstoff. Die Trennung und Reinigung dieser Körper wurde genau nach dem beim Resorcin eingehaltenen Verfahren vorgenommen.

Der ätherlösliche Farbstoff krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen ziegelrothen Nadeln. Sie sind in Kalilauge unlöslich, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prachtvoll blauvioletter Farbe auf.

Flüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Feine gelbe Nadeln, die bei 54° schmelzen. Stickstoff gefunden 7·54%, berechnet 7·11%.

Nichtflüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 103°. Stickstoff gefunden 7·49%, berechnet 7·11%.

Über Glycerinxanthogenate.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss.**

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie der Universität in Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Während der Untersuchungen, die wir über die Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Natriumglycerat ausführten — deren Resultate wir demnächst schildern werden — prüften wir auch das Verhalten von Natriumglycerat gegenüber Schwefelkohlenstoff, wobei wir als wichtigstes Product der Reaction eine Verbindung erhielten, welche durch die Analyse als das bisher noch nicht dargestellte glycerindisulfocarbonsaure Natriumoxyd, oder Natriumglycerinxanthogenat erkannt wurde.

Das für diese Zwecke benützte Natriumglycerat $C_3H_7NaO_3$ wurde nach dem von E. A. Letts[1] angegebenen Verfahren dargestellt. Erhitzt man die durch Pressen zwischen Filtrirpapier und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung, welche noch ein Molekül $C_2H_5 . OH$ als Krystallisationsalkohol enthält, bei 180° C. am Ölbade im Wasserstoffstrom, so verliert sie diesen Alkohol. Das Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumglycerat ist verschieden, je nachdem dieses den Krystallisationsalkohol noch enthält oder nicht.

Nachdem die Vorversuche zeigten, dass man selbst nach tagelangem Digeriren von entalkoholtem pulverigen Natriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff beim Siedepunkte dieses letzteren am Rückflusskühler, kein einheitliches Reactionsproduct erhält, indem das Zusammensintern der sich bildenden harzartigen Substanz die weitere Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die eingeschlossenen Reste der ursprünglichen Verbindung hindert,

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872, pag. 159.

haben wir schliesslich folgendes Verfahren für die Darstellung des Natriumglycerinxanthogenates als zweckmässig befunden und angewendet:

Die entalkoholten Stücke von Mononatriumglycerat, welche im umgekehrten mit Wasserstoff gefüllten gut verkorkten Kolben aufbewahrt wurden, haben wir — da für den glatten Verlauf der Reaction jede Spur von Wasser ausgeschlossen werden muss, das Mononatriumglycerat in Pulverform überdies das Wasser mit grosser Begierde anzieht — direct in einen mit der 10—15fachen Gewichtsmenge von Schwefelkohlenstoff gefüllten Literkolben eingetragen, hierauf am Rückflusskühler bei 45° C. einige Stunden lang digerirt, bis sich die Stücke von Mononatriumglycerat von aussen deutlich gelb färbten. Nach dem Abkühlen wurden die Stücke unter Schwefelkohlenstoff in einem Porcellanmörser so gut als möglich verrieben, worauf das Gemenge in der von Hlasiwetz[1] geübten Weise, in Champagnerflaschen eingeschlossen und bei 55—60° C. im Wasserbade 24—48 Stunden lang erhitzt wurde. Die Flaschen zeigen beim Öffnen keinen Druck, am Boden derselben adhärirte eine tief orangegelbe harzartige Schmelze so fest, dass sie sich nur nach dem Zertrümmern der Flasche von der Wand derselben in Fragmenten loslösen lässt, die allsogleich wieder unter Schwefelkohlenstoff gebracht und daselbst aufbewahrt wurden.

Wie wir schon oben angedeutet haben, erfolgte die Neutralisation des Metallalkoholates durch Schwefelkohlenstoff bei den Vorversuchen am Rückflusskühler nur sehr langsam. Nachdem wir Anfangs die Natriumbestimmung der neuen Verbindung zur Prüfung auf deren Zusammensetzung benützt hatten, verliessen wir später dieses zeitraubende Verfahren, indem wir direct die Menge an CS_2 bestimmten, welche die Verbindung enthielt. Wir erreichten dies durch Anwendung der von Macagno[2] zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes als Xanthogenat, mittelst einer $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung angegeben titrimetrischen Methode, welche darauf beruht, dass die wässerigen Lösungen der Alkalixanthogenate, nach den Neutralisiren mit Essigsäure, sich mit

[1] Ber. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abth. LXIV.

[2] Gazetta chimica. Ital. 1880. X. Chem. News. Vol. XLIII. Nr. 1113.

Kupferoxydsalzen in Lösung sehr rasch und vollständig zu Cuproxanthogenaten umsetzen, wobei zwei Äquivalente CS_2 durch ein Äquivalent Cu gefällt werden. Es entspricht daher 1 CC. der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung (12·47 Grm. krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter) 0·0076 Grm. CS_2.

Versetzt man Glycerinnatriumxanthogenat in wässeriger Lösung, nachdem man mit der berechneten Menge einer verdünnten Essigsäure von bekanntem Gehalt genau neutralisirt hat — ein Überschuss der Essigsäure zersetzt die Verbindung in kurzer Zeit — mit einer Lösung von Kupfersulfat, dann bildet sich ohneweiters ein dunkelrothbrauner sehr voluminöser grossflockiger Niederschlag, der nach der Analyse das Glycerincuproxanthogenat (s. unten) darstellt. Eine Cupriverbindung dieses Xanthogenates ähnlich derjenigen, welche Kupfersulfat in einer Lösung von äthylxanthogensaurem Natron in Form eines braunen Niederschlages erzeugt, der bald darauf unter lebhafter Gelbfärbung in die Cuproverbindung übergeht, haben wir niemals beobachtet. Das Cuproglycerinxanthogenat scheidet sich rasch ab; fällt man es mit der oben beschriebenen $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung, dann zeigt der, mit der über dem Niederschlag befindlichen klaren Flüssigkeit auf einer weissen Porcellanplatte mit Blutlaugensalz ausgeführte Tüpfelversuch, den geringsten Überschuss an Kupfer deutlich an.

Das Natriumglycerinxanthogenat zieht an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, wobei es allmälig zerfliesst und sich zersetzt. Über Chlorcalcium aufbewahrt, kann es bei constantem Gewichte erhalten werden, über Schwefelsäure verliert es stetig an Gewicht.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde dem Schwefelkohlenstoff, unter dem sie aufbewahrt war, entnommen, mit Filterpapier abgepresst und rasch gewogen.

Es ergaben:

I. 0·3700 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt 0·3444 Grm. Kohlensäure und 0·1342 Grm. Wasser.

II. 0·4828 Grm. Substanz, 0·4535 Grm. Kohlensäure und 0·1827 Grm. Wasser.

III. 0·6950 Grm. Substanz, 0·2639 Grm. Natriumsulfat.

IV. 0·3517 Grm. Substanz, 0·1290 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na$
C.....	25·4	25·6	—	—	25·26
H.....	4·03	4·2	—	—	3·7
Na....	—	—	12·3	11·9	12·1

Statt der directen Schwefelbestimmung benützten wir in diesem Falle die Bestimmung desselben in Form von CS_2, nach dem oben angeführten Verfahren von Macagno.

Es verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Ferrocyankalium, von der Kupfersulfatlösung, deren 1 CC. = 0·0076 Grm. Schwefelkohlenstoff:

I. 0·1477 Grm, Substanz, 7·9 CC. der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung.

II. 0·3035 Grm. Substanz, 16·1 CC. derselben Lösung.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na$
CS_2.....	40·6	40·2	40·0

Das Natriumglycerinxanthogenat stellt einen harzartigen orangegelben glänzenden Körper dar, welcher schon bei etwa 30° C. unter Schwefelkohlenstoff schmilzt und im lufthältigen Raum unter Zersetzung sich erweicht, bei 65° C. bläht sich die Substanz unter Entwicklung sehr übelriechender Dämpfe, welche mit Bleilösung getränktes Papier schwärzen. Bei 160° tritt Bräunung der Substanz ein, welche bei weiterem Erhitzen eine schwer verbrennbare Kohle zurücklässt.

Das Natriumglycerinxanthogenat löst sich in wenig Wasser vollkommen, nach einigem Stehen trübt sich die Lösung; durch absoluten Alkohol wird dasselbe zunächst entfärbt dann folgt bald Abscheidung eines pulverigen weissen Niederschlages, es ist unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, in Spuren löslich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung des Natriumglycerinxanthogenates in verdünnten Alkalien hält sich Tage lang unzersetzt.

Durch verdünnte Essigsäure langsamer wie durch verdünnte Mineralsäuren, wird die wässerige Lösung des Glycerinxantho-

genates unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Schüttelt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Äther, so nimmt dieser einen schwach gelb gefärbten Bestandtheil auf — vielleicht eine unzersetzte Glycerinxanthogensäure. Jedoch scheiterten alle Versuche diese aus der ätherischen Lösung zu isoliren, indem bei jeder Art der Verdunstung in dem Maasse als der Äther sich verflüchtigt, sich Schwefel abscheidet und nach dem gänzlichen Verjagen des Äthers eine braune harzartige Masse zurückbleibt, die wir nicht weiter untersuchten.

Das Natriumglycerinxanthogenat bietet Interesse nicht nur als das erste Xanthogenat eines mehratomigen Alkohols, welches bis jetzt dargestellt wurde, sondern auch wegen der Art der Bildung desselben.

Während nämlich die bisnun in der Literatur auffindbaren Xanthogenate und zwar Äthylxanthogenat[1], Amylxanthogenat[2], Propylxanthogenat[3] unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$C_n + H_{2n+1}.OH + NaOH + CS_2 = C\begin{matrix}=S\\ -SNa\\ -OC_nH_{2n+1}\end{matrix} + H_2O$$

entstanden sind, findet bei der Bildung des Natriumglycerinxanthogenates eine directe Addition von CS_2 und Mononatriumglycerat zu Natriumglycerinxanthogenat nach der Gleichung:

$$C_3H_5\begin{matrix}ONa\\ OH\\ OH\end{matrix} + CS_2 = C\begin{matrix}=S\\ -SNa\\ -OC_3H_5\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\end{matrix}$$

statt, ja wie uns weitere Versuche lehrten gelingt die Darstellung dieser Verbindung nur in der von uns geschilderten Weise, weder mit einer gesättigten Lösung von wasserhältigem Glycerin mit Natrium- oder Kaliumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff, noch durch alkoholhältiges Mononatriumglycerat (s. weiter) und Schwefelkohlenstoff lässt sich dieselbe erhalten.

---

[1] W. C. Zeise, Poggendorff's Annalen. XXXV, 487.
[2] Erdmann, Journal f. pr. Chemie. XXXI. 4.
[3] Römer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873. 785.

Hingegen gelang es uns durch Digestion des vom Krystallalkohol befreiten Natriumäthylats mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bei 45° C. also auch durch Addition das xanthogensaure Natron zu gewinnen. Dasselbe zeigte in allen Eigenschaften die vollste Übereinstimmung mit dem von Zeise (l. c. pag. 5) dargestelltem Salze.

Von der nach mehrfachem Abpressen zwischen Fliesspapier (bis zur Farblosigkeit) gewogenen Substanz, ergaben:

I. 0·7599 Grm. Substanz 0·3744 Grm. Natriumsulfat.
II. 0·6383 Grm. Substanz 0·3036 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_5OS_2Na$
Na	15·9	15·4	15·9

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in dieser Verbindung, in der oben angegebenen Weise ausgeführt, ergab folgende Resultate:

I. 0·1770 Grm. Substanz verbrauchten bis zum Eintritt der Kupferreaction mit Blutlaugensalz in der mit Essigsäure neutralisirten Lösung des Xanthogenates von der $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff entspricht 12·4 CC.
II. 0·1106 Grm. Substanz verbrauchten von der genannten Kupferlösung 7·8 CC.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_5OS_2Na$
CS_2	53·2	53·3	52·8

Lässt man eine wässerige Lösung von Natriumäthylxanthogenat über Chlorcalcium in einer Porzellanschale verdunsten, erhält man bekanntlich einen krystallinischen Rückstand des unveränderten Salzes. Eine in derselben Weise über Chlorcalcium aufgestellte wässerige Lösung von Natriumglycerinxanthogenat, hinterlässt am Boden der Schale schliesslich eine gelbe, zähe, dehnbare, kautschukähnliche Membran, welche mit einem weissen Pulver bedeckt ist. Wäscht man diesen Rückstand mit Wasser, so

bleibt die gelbe Membran vollkommen ungelöst, und das Filtrat enthält kohlensaures Natron.

Diese gelbe Membran ist unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, löslich in verdünnter Kalilauge, unlöslich in verdünnten Säuren. Am Platinblech erhitzt, schmilzt die Substanz unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, bildet später eine poröse schwer verbrennbare Kohle, und hinterlässt eine Spur von Asche. Die geringe Menge, welche wir von diesem Körper hatten, wurde zu einer Schwefelbestimmung nach Geuther benützt.

Von der über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0·2453 Grm., 0·8592 Grm. schwefelsauren Baryt = 48·07% S.

Unter den Körpern, die für diesen Fall in Betracht kommen können, steht das Glycerinbisulfhydrat mit 51·35% Schwefel noch am nächsten. Doch differiren die Eigenschaften dieses von Carius[1] dargestellten Körpers wesentlich von denen der von uns beobachteten kautschukähnlichen Substanz. Die lange Zeit, welche das Verdunsten der Lösung von Natriumglycerinxanthogenat über Chlorcalcium beansprucht, verhinderte uns für diesesmal an einer Wiederholung des Versuches, diesen auch wegen seinen physikalischen Eigenschaften interessanten Körper, in grösserer Menge darzustellen und zu analysiren.

Bringt man die abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Stücke von Krystallisationsalkohol haltendem Mononatriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff im Überschuss in einem Kolben zusammen, und überlässt die beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, so findet man nach 3 bis 4 Tagen am Boden des Gefässes eine hellgelbe zähflüssige Substanz, welche man durch Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs von dieser trennen kann. Die Masse nimmt sowohl, über Chlorcalcium als über Ätzkalk und über Schwefelsäure aufbewahrt, unter Entwicklung übelriechender Dämpfe, allmälig an Gewicht ab. Dieselbe ist in Wasser löslich, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Zusatz der minimalsten Säuremenge behufs Neutralisation unter Trübung der Flüssigkeit bald zersetzt.

[1] Annal. d. Chemie, Bd. CXXIV. 231.

Die mit dem Glasstabe aus dem Schwefelkohlenstoff hervorgeholte Substanz, wurde im Porcellantiegel 4 bis 6 Stunden lang über Ätzkalk aufbewahrt, gewogen und zur Natriumbestimmung benützt.

Es ergaben:

I. 0·8060 Grm. Substanz, 0·2406 schwefelsaures Natron.

II. 0·2986 Grm. Substanz, 0·0862 schwefelsaures Natron.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na+C_2H_5.OH$
Na.....	9·66	9·35	9·74

Der Procentgehalt an Natrium entspricht also einem Natriumglycerinxanthogenat mehr ein Molekül Krystallisationsalkohol, welcher demnach mit dem Natriumglycerat in die Bildung des entsprechenden Xanthogenates eingegangen ist.

Das so entstandene Xanthogenat ist, wie schon oben angedeutet, viel mehr zersetzlich, als das mit dem von Krystallisationsalkohol befreiten Natriumglycerat dargestellte harzartige Xanthogenat, es löst sich sehr leicht im Wasser, wird aber selbst nach Zusatz nur der für das Neutralisiren berechneten Menge von verdünnter Essigsäure sehr bald trübe. Es verläuft daher auch die Bildung des Cuproglycerinxanthogenates in diesem Falle nicht so glatt wie bei dem alkoholfreien Xanthogenate.

0·2080 Grm. Substanz verbrauchten von der $^1/_{10}$ Normalkupferlösung (s. oben), deren 1 CC. = 0·0076 Schwefelkohlenstoff 9·0 CC.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_4H_7O_3S_2Na+C_2H_5.OH$
CS_2.....	32·9	32·2

Fügt man zur wässerigen Lösung des harzartigen Natriumglycerinxanthogenates Salzlösungen der schweren Metalle, dann entstehen je nach der Verschiedenheit der Metalle verschieden gefärbte Niederschläge. Nach Zusatz von neutralem Bleiacetat erhielten wir einen prachtvoll purpurrothen Niederschlag, der bald darauf in braunroth überging, mit Silbernitrat einen schwarzbraunen, mit Quecksilberchlorid einen schön licht-

gelben, in seiner Farbe für mehrere Stunden lang beständigen Niederschlag. Nach eintägigem Stehen haben sich sämmtliche Niederschläge geschwärzt.

Wie schon oben erwähnt, haben wir zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Natriumsalz der Glycerinxanthogensäure, die Bildung des Cuprosalzes derselben auf Zusatz von Kupfersulfat benützt. Die Beständigkeit des Glycerincuproxanthogenates liess uns dieses Salz besonders geeignet erscheinen, um auch die Zusammensetzung dieses Metallxanthogenates durch Analyse festzustellen.

Es wurde zu dem Behufe die Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge einer Essigsäure, deren 1 CC. = 0·01 Grm. Na, neutralisirt, und die oben genannte Lösung von Kupfersulfat so lange zufliessen gelassen, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium den Überschuss au Kupfer anzeigte. Der rothbraune Niederschlag wurde auf dem Bunsen'schen Filter abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Exsiccator getrocknet. Wie wir später erfuhren, entsteht dasselbe Salz, wenn man zur wässerigen Lösung des Natriumglycerinxanthogenates, Kupferlösung im Überschuss zusetzt.

Da das Cuproxanthogenat beim langen Waschen mit Alkohol sich theilweise zersetzt, haben wir schliesslich nur mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so dargestellte Substanz stellt ein braunes glänzendes, nicht hygroskopisches Pulver dar. Von der über Chlorcalcium auch über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben:

I. 0·2775 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, 0·2064 Grm. Kohlensäure und 0·0770 Grm. Wasser.
II. 0·2085 Grm. Substanz, 0·1558 Grm. Kohlensäure und 0·0576 Grm. Wasser.
III. 0·2076 Grm. Substanz, 0·0725 Grm. Kupferoxyd.
IV. 0·5226 Grm. Substanz, 0·1793 Grm. Kupferoxyd.
V. 0·2148 Grm. Substanz nach Pearson[1] mit Salpetersäure und Kaliumchlorat behandelt, 0.4312 schwefelsauren Baryt.

[1] Ztsch. f. analyt. Chemie. IX. 271.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	Berechnet für $C_8H_{14}O_6Cu_2S_4$
C	20·3	20·4	—	—	—	20·8
H	3·06	3·07	—	—	—	3·04
Cu	—	—	27·9	27·4	—	27·95
S	—	—	—	—	27·6	27·8

Das Cuproglycerinxanthogenat ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, in verdünnten Säuren und Alkalien. Nach längerem Waschen mit Alkohol wird es allmälig zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure erst beim Erhitzen angegriffen, durch concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch das krystallisationsalkoholhältige zähflüssige Natriumglycerinxanthogenat gibt mit den Lösungen der schweren Metallsalze versetzt, Niederschläge von der gleichen Färbung wie das zuerst beschriebene Xanthogenat.

Bisnun ist noch kein Xanthogenat eines Alkohols der aromatischen Reihe dargestellt. Der in der Literatur als Phenylxanthogenamid bezeichnete Körper enthält nur ein S im Molekül und ist nach seiner Constitution Phenylsulfuraethan. Während des Schlusses dieser Arbeit, machten wir einen Versuch mit trockenem Natriumphenylat, welches am Rückflusskühler mehrere Tage lang mit Schwefelkohlenstoff bei 45° C. digerirt wurde. Wir erhielten ein krystallinisches, gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Product, welches sich jedoch gegen Kupfersulfatlösung in quantitativer Beziehung in anderer Weise verhielt wie die bisnun bekannten Xanthogenate.

Wir haben die weitere Untersuchung dieser Verbindung begonnen und behalten uns vor, über die Resultate derselben in einer späteren Abhandlung zu berichten.

Über die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern.

Von Dr. **Ludwig Langer.**
Assistent an der I. medicinischen Klinik in Wien.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Ludwig in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juni 1881.)

Über die Histogenese der Fettzelle sind die Meinungen bekanntlich noch getheilt. Während die einen die Fettzellen blos für modificirtes Bindegewebe halten, erklären sie Andere für eigenartige, vom Bindegewebe histologisch und histogenetisch vollständig verschiedene Zellen. Entschieden aber ist es, dass das in der Fettzelle enthaltene Fett ein Product der Fettzelle ist; wenigstens gilt dies vom Fett des Paniculus adiposus.

Bis vor nicht langer Zeit glaubte man, dass das im Unterhautbindegewebe und an anderen Körperstellen angehäufte Fett einfach eine Ablagerung des mit der Nahrung dem Organismus zugeführten und in den Kreislauf gelangten Fettes sei.

Man nahm an, das Fett trete in feinen Tröpfchen in die Fettzellen ein, die Fettzelle werde also mechanisch durch Infiltration gefüllt.

Fleming[1], Toldt[2], Löwe[3] und Andere haben jedoch dargethan, dass dem nicht so sei, sondern, dass erst in der Fettzelle der chemische Process der Fettbildung vor sich gehe.[4]

---

[1] Beitrag zur Anat. u. Physiolog. des Bindegewebes. Arch. f. mikroskop. Anat. 1876.

[2] Beiträge zur Histolog. u. Physiolog. d. Fettgewebes. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. 1870. II. Abth.

[3] Histolog. u. Histogenese des Fettgewebes. Arch. f. mikroskop. Anat. 1878.

[4] Wie erwähnt, ist dieser Vorgang nur bezüglich des Fettgewebes im Paniculus adiposus festgestellt. Im Fettgewebe des Mesenteriums und Knochenmarkes dürfte es sich um einen Infiltrationsprocess handeln, oder ist ein solcher wenigstens nicht ausgeschlossen.

Man könnte demnach den Paniculus adiposus als selbstständiges, an der Körperoberfläche ausgebreitetes Organ ansehen, welches Fett producirt, gleichwie z. B. die Leber Galle. Von der jeweiligen Ernährung, dem Gesundheitszustande und der individuellen Anlage u. s. w. hängt es natürlich ab, ob viel oder wenig Fett hervorgebracht wird.

Aber nicht blos die Erzeugung des Fettes muss als Lebensäusserung der Fettzelle aufgefasst werden, sondern ebenso der Wiederverbrauch desselben unter dazuführenden Verhältnissen. Es lässt sich annehmen, dass das Fett durch den Oxydationsprocess der Fettzelle selbst wieder verbrannt und die Producte der Verbrennung dem allgemeinen Säftestrome zugeführt werden.

Dem Fettgewebe, respective jeder einzelnen Fettzelle, ist demnach eine physiologische Rolle zugewiesen, welche in innigster Beziehung zum Gesammtstoffwechsel des Organismus steht und an seinem normalen Ablauf einen wesentlichen Antheil nimmt.

Wir sehen denn auch, dass die stärkere oder schwächere Entwicklung des Fettgewebes innerhalb gewisser Grenzen, wenn nicht immer, so doch zumeist den annähernden Massstab für den Gesundheitszustand eines Menschen gibt.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, gewinnt nicht nur das Fettgewebe als solches, sondern auch das von ihm gleichsam secernirte Fett erhöhtes Interesse.

Bekannt ist, dass sich die Fettzellen bei verschiedenen Thierspecies nicht sehr oder eigentlich beinahe gar nicht in ihrer Structur, wohl aber nach der Qualität des von ihnen producirten Fettes unterscheiden. Das Fett verschiedener Thiere ist fester, weicher, talg- oder ölartig, von manchen auch verschieden gefärbt. Sehr festes talgartiges Fett haben die Wiederkäuer und Nager, ölartiges die Cetaceen.

Wenig Einfluss auf die jeweilige Beschaffenheit des Fettes bei bestimmten Thierclassen oder beim Menschen scheint die Ernährungsweise zu haben; insolange wenigstens, als die Ernährung nicht eine derartige ist, dass durch sie ein Fettansatz überhaupt ausgeschlossen ist. Ebenso wenig macht sich der Mästungs-

zustand der Thiere auf die Zusammensetzung der Fette geltend.[1] Grösser dürfte der Einfluss der Altersstufe sein.

Der Vergleich des Fettgewebes eines neugeborenen Kindes und eines erwachsenen Menschen lässt ganz beträchtliche physikalische Unterschiede zwischen beiden wahrnehmen.

Das Fettgewebe in der Leiche eines Erwachsenen ist hellgelb bis bräunlich und sehr weich. An Schnittflächen durch den Paniculus adiposus kommen kleine Öltröpfchen zum Vorschein. Die mikroskopische Untersuchung zeigt in jeder Fettzelle einen oder mehrere klare Fetttropfen und nur in ganz vereinzelten Zellen finden sich Nadeln von Fettkrystallen; anders beim Paniculus adiposus des Neugebornen.

Der Paniculus des Letzteren weist an der Leiche eine bedeutend derbere und härtere Consistenz auf. Er ist grauweiss und zerfällt leicht in Krümmeln ähnlich wie im Wasser gekochtes Wachs; von dem Heraustreten von Fetttröpfchen ist keine Spur. Bei der mikroskopischen Untersuchung sieht man beinahe in jeder Fettzelle zahlreiche Krystalle.

Da die Fettzellen und das Bindegewebe in ihrer Structur sich bei Beiden nicht wesentlich unterscheiden, so kann es nur die verschiedene Qualität des Fettes sein, welche dem Paniculus adiposus des Neugeborenen und des Erwachsenen einen so verschiedenen Charakter verleiht. Untersuchungen, welche ich über das Fett des Kindes und des Erwachsenen anstellte, ergaben in der That ganz wesentliche Differenzen bezüglich der quantitativen chemischen Zusammensetzung der Fette.

Bevor ich daran gehe, die Resultate der chemischen Fettuntersuchung zu besprechen, möchte ich einige Worte über die Vertheilung des Fettgewebes im Allgemeinen vorausschicken, da sich auch nach dieser Richtung einige Unterschiede zwischen den Verhältnissen im neugeborenen Kinde und im Erwachsenen ergeben.

[1] Über die Elementarzusammensetzung der Thierfette etc. von E. Schulze und A. Reinecke. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 142, p. 201.

Bekanntlich beginnt am Fötus erst in der zweiten Hälfte des Fötallebens die Entwicklung des Fettgewebes, während in den ersten Monaten besonders der Ansatz von Eiweissstoffen stattfindet. Die ersten Spuren des Fettes zeigen sich im Unterhautbindegewebe an der Planta pedis, der Vola manus und an den Schultern. Bis zum Ende des Fötallebens und selbst bis in die erste Zeit nach der Geburt beschränkt sich der Fettansatz auf den Paniculus adiposus, während die inneren Organe beinahe vollständig fettlos bleiben. Die Nierenkapsel weist beim bestgenährten Neugebornen nur minimale Mengen von Fett auf. Das Knochenmark, das Bindegewebe zwischen den Muskeln und das Netz sind frei von Fett, während bei einem erwachsenen Menschen von verhältnissmässig gleich gutem Ernährungszustande gerade die beiden letztgenannten Punkte Orte des reichlichsten Fettansatzes abgeben.

Es concentrirt sich also beim Neugeborenen beinahe alles Fett auf die Tela subcutanea. Bringt man die mittlere Dicke des Paniculus adiposus beim Neugeborenen und die eines sehr fettleibigen Erwachsenen in Vergleich mit dem beiderseitigen Körpergewichte oder auch mit der Gesammtoberfläche des Körpers, so ergibt sich, dass der Paniculus des Kindes relativ mindestens fünfmal so dick ist, als der des fettleibigsten Erwachsenen.

Begreiflich wird diese Erscheinung, wenn man bedenkt, dass ja die kleine Körpermasse des Kindes eines ausgiebigen Schutzes vor Abkühlung bedarf, welchen Schutz ihm eben der Fettpolster als schlechter Wärmeleiter theilweise gewährt. Überdies werden die zarten kindlichen Organe durch den stark entwickelten Paniculus adiposus auch einigermassen vor mechanischen Einwirkungen geschützt.

Weiters zeigt sich, dass die Dicke der Fettschichte des neugeborenen Kindes an der Körperoberfläche eine gleichmässigere ist, als beim Erwachsenen. Der Paniculus adiposus verdünnt sich beim Erwachsenen z. B. um die Gelenke der Extremitäten, so dass die Haut auch bei grösster allgemeiner Fettleibigkeit an diesen Stellen nur eine sehr geringe Fettunterlage besitzt. Der Paniculus des Neugebornen dagegen behält auch über den Gelenken eine verhältnissmässig ganz beträchtliche Dicke bei.

Daher kommt es, dass sich die Gelenke des Kindes nicht so deutlich wie beim fettleibigen Erwachsenen durch Einsenkungen markiren.

Hervorgehoben zu werden verdient hier auch die Thatsache, dass eine verschiedene Ernährungsweise beinahe ganz ohne Einfluss auf den Ort des Fettansatzes im Körper ist; es geht dies aus den Mästungsversuchen an Thieren von J. Forster[1] hervor.

Nach Dönhof[2] soll die Jahreszeit auf die Entwicklung und Stärke der Haut und des Paniculus adiposus bei Thierembryonen Einfluss haben. Dönhof fand, dass das Integumentum commune der im Winter geborenen Thiere bedeutend dicker und speciell die Cutis fester und elastischer sei, als bei im Sommer geborenen Thieren. Diesbezügliche Beobachtungen am Menschen stehen noch aus.

Nach Chevreul[3] war es namentlich Heintz[4], welcher eingehende Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Menschenfettes anstellte.

Heintz gibt nach wiederholten Analysen[5] an, die hauptsächlichsten Bestandtheile des menschlichen Fettes seien:

Triolein ..... 77·38% C; 11·76% H; 10·86% O.
Tristearin ..... 76·85 „ „; 12·36 „ „; 10·79 „ „
Tripalmitin .... 75·93 „ „; 12·16 „ „; 11·91 „ „

gemengt mit geringen Quantitäten des Glycerides einer nicht näher gekannten kohlenstoffärmeren Säure.

---

[1] Zeitschr. f. Biologie. B. XII. 1876: Über den Ort des Fettansatzes im Thiere bei verschiedenen Fütterungsweisen.

[2] Arch. f. Physiolog. v. Reichert und Du-Bois. 1875: Beiträge zur Physiolog. (Centralblatt f. med. Wissensch.).

[3] Recherches sur les corps gras d'origine animal.

[4] Annal. d. Chem. u. Pharm. Poggendorf. B. 84 u. 87.

[5] Bei seinen ersten Fettuntersuchungen glaubte Heintz statt dem Palmitin und Stearin vier Fettarten annehmen zu müssen, er nannte dieselben: Stearophanin, Anthropin, Margerin und Palmitin. Später stellte sich jedoch heraus, dass diese vier Fettarten nur Mischungen von Stearin und Palmitin seien.

Lerch [1] fand überdies eine geringe Menge von flüchtigen fetten Säuren, und zwar besonders Caprylsäure; letztere Angabe stimmt, wie sich zeigen wird, mit meinen Befunden nicht überein.

Die allerdings wenig zahlreichen einschlägigen Untersuchungen, welche später von Anderen unternommen wurden, bestätigen im Allgemeinen die Angaben von Heintz.

Auch die Ergebnisse meiner Untersuchungen stimmen in Hinsicht auf die qualitative Zusammensetzung des Menschenfettes im Wesentlichen mit denen von Heintz überein.

Heintz führt jedoch ebensowenig, wie die späteren Untersucher auch nur annähernd das Mengenverhältniss an, in welchem sich die einzelnen Fettarten im Menschenfette finden. Heintz berührt bei seinen Arbeiten diesen Punkt nur insoweit, als er angibt, dass das Stearin in etwas grösserer Menge im Menschenfette vorkomme, als das Palmitin.

Ebenso fehlen bisher Angaben über die verschiedene Zusammensetzung des Fettes beim neugeborenen Kinde und beim erwachsenen Menschen.

Ich habe mich nun vor Allem bemüht, das Mengenverhältniss der verschiedenen Fette, respective Fettsäuren, im Menschenfette zu bestimmen; indem gerade in diesem Verhältnisse, wie sich zeigen wird, der Hauptunterschied zwischen dem Fette des Neugeborenen und Erwachsenen liegt.

Die gefundenen Zahlenwerthe können bei chemisch so schwer zu trennenden Körpern, wie die Fettsäuren, wohl nur als approximative betrachtet werden. Indessen sind sie immerhin ausreichend, da die Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung des Fettes vom neugeborenen Kinde und vom Erwachsenen sehr bedeutende sind. Kleine Differenzen wären hier auch ohne Belang, weil die Zusammensetzung des Fettes gleichalteriger Individuen gewiss, wenn auch geringe Schwankungen aufzuweisen hat.

Die Untersuchungen wurden in folgender Weise vorgenommen:

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 59, pag. 57.

Der abpräparirte, in kleine Stücke zerschnittene Paniculus adiposus von neugeborenen Kindern und von fettleibigen Erwachsenen wurde im möglichst frischen Zustande über einem Wasserbade zuerst erwärmt, getrocknet und dann daraus im Extractionsapparate mit Äther das Fett vollständig extrahirt. Der Äther wurde durch Destillation entfernt.

Eine Bestimmung des Wassergehaltes im Fettgewebe habe ich unterlassen, da es nicht möglich war, Fett von menschlichen Leichen gleich nach dem Tode zu erhalten. Immer war eine, und zwar meist sehr verschieden lange Zeit nach dem Tode verstrichen, so dass der Wassergehalt durch Abdunsten, Inbibition und dergleichen schon bevor die Untersuchung hätte vorgenommen werden können, gewisse Modificationen erlitten hatte. Schulze und Reinecke [1] haben derartige Bestimmungen vom Fettgewebe einiger Thiere und auch des Menschen gemacht, sie geben jedoch nicht an, ob das Fettgewebe eines Erwachsenen oder Kindes von ihnen untersucht wurde.

Das durch die Extraction von beiden Paniculis gewonnene Fett bietet ein differentes Aussehen dar.

Das Fett des Kindes bildet bei Zimmertemperatur eine gleichmässig weisse und ziemlich feste, talgartige Masse; sein Schmelzpunkt liegt bei 45° C.

Jenes vom Erwachsenen trennt sich bei Zimmertemperatur in zwei Schichten. Der obere grössere Theil ist vollständig flüssig, durchsichtig, gelb gefärbt; er erstarrt erst bei Temperaturen unter 0°. Die untere Schichte ist eine krümmelige, krystallinische Masse, welche schon bei 36° C. flüssig wird.

Von beiden Fettarten wurde nun zunächst ungefähr je ein Kilogramm mit der entsprechenden Menge von Ätzkali in alkoholischer Lösung verseift; nach Abdampfen des Alkohols die Seife in Wasser gelöst und die Lösung mit Äther oder Petroleumäther extrahirt.

Ich nahm diese Extraction der Seifenlösung mit Äther vor, um in dem Fette etwa vorhandenen Cetylalkohol (und diesem verwandte Körper) aufzufinden, deren Vorkommen, wie bekannt,

[1] L. c.

von de Jonge [1] im Secrete der Bürzeldrüse und von Sotnitschewski [2] im Secrete einer Dermoidcyste nachgewiesen wurde.

Der Rückstand, welcher beim Abdestilliren der im Scheidetrichter getrennten ätherischen Flüssigkeit zurückblieb, war sehr gering und erwies sich lediglich als Seife, welche sich spurenweise im Äther gelöst hatte.

Weder das Fett des Erwachsenen noch jenes vom Kinde enthält demnach Körper von der chemischen Natur des Cetylalkohols.

Es waren nun die Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung des Fettes vom Neugeborenen und vom Erwachsenen zu ermitteln, insoweit sich dieselben auf das Verhältniss zwischen den festen Fettsäuren (Palmitin- und Stearinsäure) und der flüssigen Oelsäure beziehen. Zu diesem Behufe wurden grössere Mengen von der durch Verseifen erhaltenen Kaliseife mit Salzsäure zerlegt und das Gemisch der abgeschiedenen Säuren durch Waschen mit Wasser gereinigt. [3]

Abgewogene Mengen der vorher geschmolzenen Fettsäuregemische wurden nunmehr mit einem geringen Überschusse von geschlämmtem Bleioxyd gemengt und unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade verseift.

Die so erhaltenen Bleiverbindungen wurden nach dem Erkalten zerkleinert, in ein enges Faltenfilter gebracht und dieses in einem Ätherextractionsapparate während mehrerer Tage erschöpfend behandelt. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Bleiverbindungen der Palmitinsäure und Stearinsäure, sowie das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wurden in der Wärme mit Wasser und Salzsäure zerlegt und das Gewicht der abgeschiedenen festen Fettsäuren bestimmt, nachdem dieselben vorher durch sorgfältiges Waschen von dem bei der Zersetzung entstandenen Chlorblei befreit waren.

---

[1] Zeitschr. f. physiolog. Chemie. II. 157, 287; III. 235.

[2] Daselbst. IV. 349.

[3] Die Säuregemenge aus den beiden Fetten zeigten folgende Schmelzpunkte. Das Gemenge aus dem Fette des Neugeborenen schmolz bei 51° C., jenes aus dem Fette des Erwachsenen wurde bei 38° C. vollkommen flüssig.

Bei dieser Trennung wurden erhalten: Aus 100 Grm. des Säuregemenges vom Fette des Neugeborenen 32·75 Grm. feste Fettsäuren — dagegen aus 100 Grm. des Säuregemenges vom Fette des Erwachsenen nur 10·2 Grm.

Es enthält demnach das Fett des Neugeborenen ungefähr dreimal so viel feste Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure), als das Fett des Erwachsenen.

Dieses Gemisch der festen Fettsäuren sowohl aus dem Fette des Kindes, als aus dem des Erwachsenen wurde in Übereinstimmung mit Heintz als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt; es gelang leicht, durch die Anwendung der partiellen Fällungen mit essigsaurer Magnesia die beiden Säuren zu isoliren und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, sowie durch die Resultate der Elementaranalyse zu identificiren.

Die aus den beiden Fetten erhaltenen Säuren vom Schmelzpunkte 69° C. ergaben bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

I. Säure vom Schmelzpunkte 69° C. aus dem Fette des Neugeborenen:

0·252 Grm. Substanz gaben 0·6933 Grm. Kohlensäure und 0·2933 Grm. Wasser.

II. Säure vom Schmelzpunkte 69° C. aus dem Fette des Erwachsenen:

0·222 Grm. Substanz gaben 0·6162 Grm. Kohlensäure und 0·551 Grm. Wasser.

Diese Zahlen passen sehr gut für die Zusammensetzung der Stearinsäure, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C....	76·06	75·68	75·70
H....	12·68	12·93	12·77
O....	11·26	—	—

Nachdem die Hauptmasse der festen Fettsäuren aus der alkoholischen Lösung derselben durch essigsaure Magnesia ausgefällt war, konnte aus der Mutterlauge sofort eine Säure

erhalten werden, welche genau den Schmelzpunkt von 62° C. zeigte und durch partielle Fällung nicht weiter zerlegt werden konnte. Die Elementaranalyse dieser Säure ergab Werthe, welche sehr gut den von der Palmitinsäure verlangten entsprachen:

I. Säure vom Schmelzpunkte 62° C. aus dem Fette des Kindes: 0·2338 Grm. Substanz ergaben 0·6408 Grm. Kohlensäure und 0·2676 Grm. Wasser.

II. Säure vom Schmelzpunkte 62° C. aus dem Fette des Erwachsenen: 0·3002 Grm. Substanz gaben 0·8283 Grm. Kohlensäure und 0·3459 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C....	75·00	74·73	74·81
H....	12·50	12·71	12·80
O....	12·50	—	—

Die quantitative Zusammensetzung des Gemisches von Palmitinsäure und Stearinsäure lässt sich bekanntlich auf chemischem Wege nicht scharf ermitteln, da wir keine präcise Trennungsmethode für diese Säuren besitzen; dagegen geben uns die physikalischen Eigenschaften und vor Allem der Schmelzpunkt Aufschluss über die Zusammensetzung eines solchen Gemenges. Ich bestimmte daher mit aller Sorgfalt die Schmelzpunkte der festen Fettsäuren, welche ich bei der früher beschriebenen Trennung aus der Bleiverbindung erhalten hatte, wiederholte die Bestimmungen öfters und nahm aus den erhaltenen gut übereinstimmenden Zahlen das Mittel. Ich fand, dass das Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure aus dem kindlichen Fette bei 60° C., jenes aus dem Fette des Erwachsenen bei etwas niedrigerer Temperatur, nämlich bei 57·4° C. schmolz.

Nach Heintz[1] schmilzt bei 60·1° C. ein Gemenge von 90 Theilen Palmitinsäure und 10 Theilen Stearinsäure; bei 57·5° C. ein Gemenge von 80 Theilen Palmitinsäure und 20 Gewichtstheilen Stearinsäure.

[1] Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, herausgegeben von Kraut. 4. Auflage. VII. 1535.

Bei der geringen Abweichung der von mir beobachteten Schmelzpunkte von denen, welche Heintz für die schon angeführten Mischungen fand, dürfte es wohl gestattet sein, anzunehmen, dass nach meinen Untersuchungen in dem Fette des neugeborenen Kindes die Menge der Palmitinsäure das Neunfache von der der Stearinsäure beträgt und dass im Fette des Erwachsenen auf je einen Theil Stearinsäure vier Theile Palmitinsäure kommen. Es überwiegt daher im Menschenfett die Palmitinsäure und nicht, wie Heintz angibt, die Stearinsäure.

Es würde also, wenn man von einer kleinen Menge mit Wasserdampf flüchtiger Fettsäuren absieht, das aus dem menschlichen Fette abgeschiedene Gemenge von Säuren ungefähr folgende Zusammensetzung besitzen:

	Kind	Erwachsener
Ölsäure	67·75	89·80%
Palmitinsäure	28·97	8·16
Stearinsäure	3·28	2·04
	100·00	100·00

und wenn ich nach den Ergebnissen meiner Versuche annehme, dass aus 100 Theilen menschlichen Fettes (gleichgiltig ob vom Kinde oder Erwachsenen) durchschnittlich 96 Theile Fettsäuren resultiren, so liefern 100 Theile Fett:

	Kind	Erwachsener
Ölsäure	65·04	86·21
Palmitinsäure	27·81	7·83
Stearinsäure	3·15	1·93
	96·00	95·00.

* * *

Was die flüchtigen Fettsäuren betrifft, so gibt Redtenbacher[1] an, dass diese durch Oxydation aus der Ölsäure entstehen und dass fast alle Fette flüchtige Säuren, wie Baldriansäure, Capronsäure und Caprylsäure, enthalten.

Lerch fand im Menschenfette nebst geringen Mengen anderer flüchtiger Fettsäuren namentlich Caprylsäure. Letztere

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 59, p. 41.

in hinreichender Menge, um daraus das Barytsalz der Caprylsäure herstellen zu können.

Ich habe ebenfalls das Fett des neugeborenen Kindes und des erwachsenen Menschen auf flüchtige Fettsäuren vergleichsweise untersucht, und zwar in folgender Weise:

Eine grössere Quantität beider Fettarten wurde mit Ätzkali verseift und die erhaltene Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die saure, mit Wasser verdünnte Masse wurde nun in grosse tubulirte Retorten gebracht und durch eingeleiteten Dampf der Destillation unterworfen. Es wurden jedesmal mehrere Liter Flüssigkeit abdestillirt. Die sauer reagirenden Destillate wurden mit Barytwasser in geringem Überschusse neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt. Die Lösung wurde von dem unlöslichen kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat bei gelinder Wärme zur Trockene gebracht und die so resultirenden Barytsalze zur weiteren Untersuchung verwendet.

Eine solche Untersuchung war aber nur für das Kinderfett möglich, welches eine genügende Menge von flüchtigen Fettsäuren lieferte, während aus dem Fette des Erwachsenen eine unzureichende Quantität erhalten wurde.

Das Gemenge der Barytsalze der flüchtigen Fettsäuren untersuchte ich zunächst auf seinen Barytgehalt, um mich vorläufig zu orientiren:

0·201 Grm. des Barytsalzes ergaben 0·1225 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0·0951 Grm. oder 47·33% Baryumoxyd. Dieser Barytgehalt liegt zwischen dem des Baryumsalzes der Buttersäure und Valeriansäure.

Nunmehr wurde der ganze Vorrath des Barytsalzes in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und neben Schwefelsäure langsam zum Verdampfen gebracht. Sobald eine genügende Menge von Krystallen in der Flüssigkeit angeschossen war, wurden dieselben von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst, getrocknet und analysirt. Die zuerst erscheinenden Krystalle ergaben sofort die Zusammensetzung des capronsauren Barytes; die folgenden Krystallisationen lieferten bei den Analysen Zahlen, welche auf valeriansauren Baryt deuteten. Aus der letzten Mutterlauge wurde durch Eintrocknen

ein Salz gewonnen, das die Zusammensetzung des buttersauren Barytes besass. Durch fortgesetzte Umkrystallisation gelang es zu zeigen, dass das ursprüngliche Gemenge der Barytverbindung lediglich aus dem Barytsalze einer Capronsäure und einer Buttersäure bestand. Welche von den Isomeren dieser Säuren vorlagen, konnte ich nicht entscheiden, da das Material für eine solche Untersuchung zu kärglich zugemessen war. Ich lasse nur die Zahlen folgen, welche die durch wiederholte Umkrystallisation gereinigten Barytsalze ergaben.

I. 0·1765 Grm. des bei 100° C. zum constanten Gewichte getrockneten Salzes lieferten 0·0958 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0·0744 Grm. oder 42·15% Baryumoxyd.

II. Die Krystallisation von I. noch einmal umkrystallisirt: 0·2118 Grm. der bei 100° C. zum constanten Gewichte getrockneten Barytverbindung ergaben 0·114 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0·0885 Grm. oder 41·78% Baryumoxyd.

Diese Zahlen aus I. und II. entsprechen genügend jenen, welche die Zusammensetzung des capronsauren Barytes fordert, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

	$C_{12}H_{22}BaO_4$ verlangt	Gefunden	
		I.	II.
BaO.....	41·72	42·15	41·78%.

III. Das Barytsalz aus der letzten Mutterlauge: 0·106 Grm. bei 100° C. zum constanten Gewichte getrocknete Substanz ergaben 0·080 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·0525 Grm. oder 49·56% Baryumoxyd. Diese Zahl entspricht der Zusammensetzung des buttersauren Barytes.

	$C_8H_8BaO_4$ verlangt	Gefunden
BaO...	49·23	49·56%.

Meine Untersuchung der flüchtigen Säuren des Kindesfettes hat daher nur die Gegenwart von Capronsäure und Buttersäure erwiesen, während nach Lerch, wie schon angegeben, die

flüchtigen Säuren aus dem Menschenfette vorwiegend Caprylsäure enthalten sollen.

Obwohl ich aus dem Fette von Erwachsenen nur wenig flüchtige Fettsäuren erhielt, so glaube ich doch nach dem Ergebnisse der Analyse der Barytverbindungen den Schluss ziehen zu dürfen, dass auch in diesem Fette Caprylsäure nicht enthalten war; das im Wasser leicht lösliche Barytsalzgemenge enthielt nämlich 47·37% Baryumoxyd. Ich bin nicht im Stande, den Grund für diesen Unterschied in den Resultaten meiner und Lerch's Untersuchungen anzugeben.

Dass das Fett des Neugeborenen weit reicher ist an den Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, als das Fett des Erwachsenen, erkennt man sofort aus dem Geruche, welchen die aus den Seifen dieser Fette abgeschiedenen Säuregemische darbieten. Während das Säuregemisch aus dem Kindesfette ganz intensiv nach den flüchtigen Fettsäuren riecht, ist in dem Säuregemisch aus dem Fette des Erwachsenen dieser Geruch nur sehr schwach, ja für minder empfindliche Nasen kaum wahrnehmbar.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das Fett des Paniculus adiposus des neugeborenen Kindes sowie des erwachsenen Menschen enthält keine Substanzen von der Natur des Cetylalkohols. Es besteht wesentlich aus den Glyceriden der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, was schon Heintz festgestellt hatte. Ausserdem kommen darin noch geringe Mengen der Glyceride von flüchtigen Fettsäuren vor, wie auch schon von Lerch ermittelt wurde.

2. Das Fett des Neugeborenen enthält mehr von den Glyceriden der Palmitinsäure und Stearinsäure, weniger von dem der Ölsäure, als das Fett des Erwachsenen. Desshalb zeigt das Kindsfett einen höheren Schmelzpunkt als das Fett des Erwachsenen.

3. Der Gehalt beider Fette an Stearin ist nicht wesentlich verschieden.

4. An Glyceriden von flüchtigen Fettsäuren waren nur die der Buttersäure und Capronsäure nachzuweisen. Das Fett des

Neugeborenen enthält bedeutend mehr von diesen flüchtigen Fettsäuren, als das Fett des Erwachsenen.

Die chemische Zusammensetzung des Fettes vom Neugeborenen gewährt auch einen Ausblick auf eine eigenthümliche Erkrankung, welche nur bei neugeborenen Kindern vorkommt. Die fragliche Erkrankung — eine Form des Sclerema neonatorum — scheint nämlich im Zusammenhange mit der Beschaffenheit des Fettes in diesem Lebensalter zu stehen.

Ausgetragene und gut entwickelte Kinder werden öfters in den ersten Tagen nach der Geburt, selten später von einer Verhärtung der Haut befallen, welche Verhärtung durch zweierlei Umstände bedingt sein kann. Entweder ist sie die Folge einer serösen Infiltration der Haut und des Unterhautzellgewebes oder wird sie durch Erstarren des Fettes im Paniculus adiposus hervorgerufen. Letztere Form ist es, welche ich im Auge habe.

Als Vorläufer der Erkrankung zeigt sich eine hochgradige Herabsetzung der Körpertemperatur, dann wird die Haut starr, und zwar zuerst an den Extremitäten, später am Stamm. Die Glieder sind steif und unbeweglich, der Athem kühl, der Körper fühlt sich eiskalt an und machen die befallenen Kinder den Eindruck von erfrorenen.

Die Verhärtung ist jedoch keine primäre und selbstständige Erkrankung der Haut und weist diese auch keinerlei entzündliche Erscheinungen auf. Das Sclerem ist vielmehr als consecutive Erscheinung anderweitiger Erkrankungen aufzufassen, z. B. einer Lungenentzündung, in deren Verlauf es zu Collaps und zu Herabsetzung der Körpertemperatur kommt.

Wie gezeigt wurde, liegt der Schmelzpunkt des kindlichen an Palmitin und Stearin reichen Fettes bei 45° C., also weit über der normalen Körpertemperatur. Es kann nicht angenommen werden, dass das Fett im Körper einen niedrigeren Schmelzpunkt habe, als ausserhalb desselben. Daraus folgt, dass auch im lebenden Kinde ein grosser Theil seines Fettes sich nicht in flüssigem, sondern gerade nur in noch hinreichend weichem Zustande befindet. Sinkt nun die Körpertemperatur, sei es beim Collaps in schweren Erkrankungen oder durch Wärmeentziehung

von Aussen, so ist es begreiflich, dass das Fett im Paniculus adiposus erstarrt und ein Fettsclerem entsteht. Ein Sinken der Körperwärme bei schweren Frkrankungen des Neugeborenen bis auf 32° C., und zwar bisweilen tagelang vor dem Tode, wird nicht so selten beobachtet. Bei solcher Temperatur ist, wie ich mich experimentell überzeugt habe, das Fett im kindlichen Paniculus adiposus ganz starr.

Das Zustandekommen eines Fettsclerems bei einem erwachsenen Menschen ist nicht möglich wegen der verschiedenen Beschaffenheit des Fettes in späteren Lebensaltern und da die Körpertemperatur während des Lebens nie so tief sinken kann, um das Fett eines Erwachsenen zum Erstarren zu bringen.

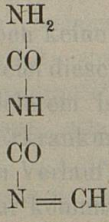
Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure.

Von **Dr. J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Seitdem Liebig und Wöhler[1] in ihrer Arbeit über die Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd die Trigensäure beschrieben haben, war dieselbe noch nie Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Zwar wurden im Laufe der Zeit Homologe derselben von Baeyer[2] aus Valeraldehyd, von Melms[3] aus Acroleïn dargestellt, allein auch diese homologen Trigensäuren sind nicht genauer studirt worden. Aus rein speculativen Gründen, wahrscheinlich mit Rücksicht auf die Analogie mit den Allophansäure-Verbindungen, deren Constitution jetzt ziemlich aufgeklärt ist, legte man indessen der Trigensäure in der Regel folgende Constitutionsformel bei:



An experimentellem Material liegt ausser der Analyse der freien Säure und ihres Silbersalzes nur noch die Angabe über die trockene Destillation vor, bei welcher Liebig und Wöhler die Bildung eines Sublimats und einer öligen Base beobachteten, welche sie für Chinolin ansahen. Was die Ausbeute an Chinolin

1 Ann. Ch. Pharm. 59. S. 296.

2 Ann. Ch. Pharm. 114, S. 156.

3 Dtsch. chem. Ges. 1870, S. 759.

betrifft, so muss man beim Lesen der Arbeit den Eindruck bekommen, dass dieselbe eine keineswegs schlechte genannt zu werden verdient. Die Bildung einer grösseren Menge von Chinolin aus einem Körper von der vermeintlichen Constitution der Trigensäure wäre äusserst merkwürdig. Andererseits lag es nahe, hier eine bei der damaligen mangelhaften Kenntniss der Chinolin- und Pyridinreihe nicht ganz unwahrscheinliche Verwechslung des Chinolins mit Pyridinbasen zu vermuthen, eine Vermuthung, die durch die Synthese des Collidins und Picolins von Baeyer resp. Baeyer und Ador[1] nur um so begründeter erschien. Von diesem Gesichtspunkte aus unternahm ich es, die Trigensäure einerseits in dieser Richtung hin zu untersuchen, andererseits aber durch Anwendung einiger anderer für die Körper der Harnstoffgruppe charakteristischer Reactionen einiges Licht über ihre Constitution zu verbreiten.

Bei der Darstellung der Trigensäure verfuhr ich genau nach den Angaben von Liebig und Wöhler, denen ich begreiflicherweise nichts hinzuzufügen habe. Ich will nur, weil es in ihrer Arbeit nicht ausdrücklich bemerkt ist, erwähnen, dass die Trigensäure ohne Krystallwasser krystallisirt.

Die von mir zu den Reactionen benützte Substanz war ganz weiss und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2388 gr. Substanz gaben 0·3245 gr. Kohlensäure und 0·1168 gr. Wasser.

II. 0·3714 gr. Substanz gaben 0·5012 gr. Kohlensäure und 0·1769 gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_7N_3O_2$
	I	II	
C =	37·04	36·88	37·20
H =	5·43	5·55	5·42

Eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Körper, welche eine dem Harnstoff ähnliche Structur besitzen, ist die Zersetzbarkeit durch Barythydrat, sowie durch die Alkalien überhaupt. Wäre demnach die Trigensäure, wie die bereits citirte Formel besagt, wirklich ein Aethylidenbiuret, so müsste auch sie

[1] Ann. Ch. Pharm. 155, S. 283 und 294.

bei der Einwirkung von Barythydrat allen Stickstoff als Ammoniak abgeben. Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, lassen es auch ausser allen Zweifel, dass dies in der That der Fall ist.

Einwirkung von Barythydrat.

Die Substanz wurde mit der 7—8fachen Menge Barythydrat und Wasser 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich ein deutlicher Geruch nach Pyridinbasen und ausserdem hatte sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryum gebildet. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, die Basis abdestillirt und im Destillat mit einer Salzsäure von bestimmtem Gehalt titrirt.

I. 0·4583 gr. Substanz lieferte eine Menge Base, welche 9·4 Cl. einer Salzsäure vom Gehalt von 0·0407 gr. pr. Cl. zur Sättigung erforderte

II. 0·4585 gr. Substanz verlangte zur Sättigung der gebildeten Basis 9·2 von derselben Salzsäure.

Unabhängig von der Natur der Base lässt sich nun aus diesen Daten die Menge des bei dieser Reaction entwickelten Stickstoffs berechnen, u. z.

in 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_7N_3O_2$		
	I	II	Berechnet für 1 N	2 N	3 N
N =	31·74	31·32	10·85	21·70	32·55

Die erhebliche Differenz scheint von einer secundären Reaction herzurühren, da ich bei Versuch II die 9fache Menge Barythydrat anwandte, die Temperatur höher hielt und ausserdem das Erhitzen längere Zeit fortsetzte, ohne dass sich das Resultat gebessert hätte.

Obwohl nun, wie bereits erwähnt, beim Oeffnen des Rohrs nur der Pyridingeruch wahrnehmbar war, erhielt ich doch beim Umwandeln der Base in das Platindoppelsalz wesentlich Platinsalmiak. Das Chlorhydrat wurde zu diesem Behufe mit Platinchlorid versetzt und auf ein sehr geringes Volum eingedampft.

Das ausgeschiedene Platindoppelsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·5210 gr. Substanz gaben 0·2265 gr. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2NH_4Cl+PtCl_4$
Pt=	43·55	44·28

Beim Umkrystallisiren dieses Doppelsalzes aus verdünnter Salzsäure wurden ganz deutlich ausgebildete Octaëder von Platinsalmiak erhalten, so dass zweifellos die entwickelte Base im Wesentlichen Ammoniak war. Methylamin mit Hilfe der Carbylaminreaction nachzuweisen, gelang mir nicht.

Aus der Menge des so erhaltenen Platindoppelsalzes berechnet sich der als Base entwickelte Stickstoff zu 30·50%.

Andere Producte konnte ich bei dieser Reaction mit Ausnahme der Kohlensäure nicht constatiren. Der Barytniederschlag, der wohl wesentlich das kohlensaure Salz darstellt, zeigt eine ganz entschiedene gelbe Färbung und löst sich beim Ansäuern auch nicht ganz auf, hinterlässt vielmehr eine scheinbar amorphe gelbe Masse, welche wegen der geringen Quantität nicht weiter untersucht wurde. Auch das Filtrat vom Niederschlag zeigt nach dem Entfernen des Barythydrats Spuren organischer Substanz.

Trockene Destillation.

Schon im Kleinen kann man sich überzeugen, dass die dabei nach Liebig und Wöhler auftretende ölige Basis einen entschieden an Pyridin erinnernden Geruch besitzt. Die Reindarstellung und genaue Charakterisirung derselben macht aber grosse Schwierigkeiten, weil sich auch hier sehr viel Ammoniak, resp. carbaminsaures Ammon entwickelt und die Quantität des Oels dem Ammoniak gegenüber nur eine sehr geringe ist. Am Ende der Reaction erscheint ausser dem carbaminsauren Ammon noch ein anderes Sublimat, welches sich weder im Wasser, noch in Säuren, noch in Alkalien auflöst und wegen der geringen Quantität nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man anfangs sehr langsam und sorgt dafür, dass der Hals der Retorte sich nicht zu sehr erwärmt, so bekommt man ein Sublimat, welches alle Eigen-

schaften des carbaminsauren Ammons zeigt. Diese Procedur scheint aber für die Ausbeute an öliger Base nicht besonders angezeigt zu sein, ja ich habe sogar in einem Falle, bei welchem ich die Substanz successive im Sandbade erhitzt habe, fast gar nichts davon erhalten. Dagegen blieb in der Retorte eine braungelbe nicht schmelzbare, auch bei starkem Erhitzen scheinbar sich nicht verändernde Masse, die ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht habe.

Das Destillat wurde angesäuert, filtrirt, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging mit den ersten Tropfen ein deutlich wahrnehmbares Oel über, welches entschieden den Geruch der Pyridinbasen besass. Nachdem das übergehende Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte, wurde das Destilliren sistirt und die übergegangenen Basen in die Chlorhydrate umgewandelt.

Beim Versetzen dieser Chlorhydrate mit Platinchlorid erhält man sofort einen Niederschlag, der sich als Platinsalmiak erwies. Die Menge des Ammoniaks ist eine verhältnissmässig bedeutende und ohne die wiederholt ausgeführten Analysen des Platinsalmiaks anzuführen, will ich nur bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, durch die Carbylaminreaction die Anwesenheit des Methylamins nachzuweisen.

Ebenso wenig glückte es mir, durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze ein schön krystallisirendes reines Doppelsalz der öligen Basis zu erhalten. Ich verliess daher diesen Weg und habe, nachdem fast alles Ammoniak als Platinsalmiak abgeschieden war, aus dem Rückstande die Base wieder frei gemacht. Dieselbe wurde wieder ins Chlorhydrat umgewandelt und dann mit Goldchlorid in concentrirter Lösung fractionirt gefällt. Das Doppelsalz fällt in concentrirter Lösung als Oel aus, welches aber bald krystallinisch erstarrt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung erhielt ich sehr schöne Krystalle, welche mir den Habitus des von Baeyer und Ador[1] beschriebenen Golddoppelsalzes des synthetischen Collidins zu besitzen schienen. Die dritte und vierte Fraction fielen übrigens direct krystal-

[1] Ann. Ch. Pharm. 155, S. 294.

lisirt in Form schöner langer Nadeln. Die Analysen der so erhaltenen 4 Fractionen lieferten folgendes Resultat:

Fraction I. 0·2400 gr. Substanz gaben 0·1023 gr. Gold.
„ II. 0·3440 „ „ „ 0·1470 „ „
„ III. 0·3560 „ „ „ 0·1585 „ „
„ IV. 0·1434 „ „ „ 0·0634 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I	II	III	IV	$C_8H_{11}N.HCl.AuCl_3$
Au=	42·72	42·62	44·52	44·21	42·7

Die für die erste und zweite Fraction übereinstimmend gefundenen Zahlen nähern sich den theoretisch für das Collidindoppelsalz geforderten, während die Zahlen der dritten und vierten Fraction auf eine Beimengung von anderen Homologen des Pyridins hindeuten.

Was nun die Anwesenheit von Collidin betrifft, so habe ich es versucht, so weit es mit der geringen Menge eben möglich war, noch weitere Beweise dafür aufzubringen. So konnte ich mich überzeugen, dass die erste und zweite Fraction fast bei derselben Temperatur schmelzen, während dies bei der dritten und vierten nicht der Fall ist. Leider besitzt aber der Schmelzpunkt nicht die wünschenswerthe Schärfe, da das Doppelsalz etwas früher weich wird und das Schmelzen überhaupt nicht momentan vor sich geht. Das Golddoppelsalz der ersten und zweiten Fraction wurde gegen 65° weich, schmolz aber erst bei 70—73, während die dritte und vierte Fraction um 110° vollkommen geschmolzen waren, obwohl auch hier ein grosser Theil schon bei 70° zu schmelzen begann.

Vom Golddoppelsalz des synthetischen Collidins geben Baeyer und Ador[1] nur an, dass sein Schmelzpunkt unter 100 liege, ohne genaueres mitzutheilen. Aus der Arbeit ist ferners nicht ersichtlich, ob die Verbindung anfangs auch ölig erhalten werden kann. Eine Identificirung ohne specielle Versuche war daher nicht gut möglich. Diese habe ich nun mit einem mir vom Herrn Professor Baeyer, dem ich hiemit meinen verbindlichsten

[1] l. c.

Dank abstatte, gütigst zur Verfügung gestellten Aldehydcollidin angestellt und dabei hat sich gezeigt, dass unter den oben angeführten Umständen auch hier das Golddoppelsalz ölig ausfällt und erst später erstarrt, während sich im Vacuum Krystalle von der Beschaffenheit, wie sie seinerzeit Baeyer und Ador beschrieben haben, ausscheiden. Das erhaltene Doppelsalz wurde ebenfalls schon bei 65° weich und schmolz bei 69—71°.

Hiemit glaube ich die Entstehung des Collidins bei der trockenen Destillation der Trigensäure, sowie dessen Identität mit dem aus Aldehydammoniak erhaltenen Collidin sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Ich sage nur sehr wahrscheinlich weil einerseits der Schmelzpunkt nicht scharf ist und andererseits die Golddoppelsalze der isomeren Collidine möglicherweise sehr ähnliche Eigenschaften zeigen könnten.

Was nun die Deutung dieser Reaction betrifft, so ist die Bildung von Collidin so secundärer Natur, dass sie für die Constitution der Trigensäure durchaus nicht massgebend sein kann. Vielmehr scheint mir dieselbe durch die Bildung von Ammoniak resp. von carbaminsaurem Ammon in bedeutenden Mengen als ein Körper charakterisirt, der jedenfalls eine dem Harnstoff und Biuret sehr ähnliche Structur besitzt. Bei einer so tief eingreifenden Reaction, wie es die trockene Destillation in der That ist, ist selbst die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich intermediär Aldehydammoniak bildet, das dann weiterhin Collidin liefert.

Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol.

Erhitzt man Trigensäure mit Jodmethyl und Methylalkohol einige Zeit (4 Stunden) auf 120—130° im zugeschmolzenen Rohr, so tritt eine sehr eigenthümliche Reaction ein, welche ich noch nicht vollkommen aufzuklären vermochte. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein Gas, welches als Kohlensäure erkannt wurde, während im Röhreninhalt ausser einer amorphen harzartigen braunen Masse die Jodide des Ammoniaks und Methylamins nachgewiesen werden konnten. Letzteres entsteht in sehr geringer Menge und wurde fürs Erste durch die Carbylaminreaction der Masse erkannt. Durch Kochen mit frisch gefälltem

Chlorsilber wurden aus den Jodiden die Chloride dargestellt und dann durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelsalze die Trennung des Ammoniaks vom Methylamin versucht. Ich erhielt so ganz deutliche Octoëder, welche auch die theoretischen Zahlen des Platinsalmiaks lieferten, während das Doppelsalz des Methylamins immer mit Platinsalmiak verunreinigt war.

Da ich keine Angaben über das Verhalten des Harnstoffs oder des Biurets gegen diese Agentien gefunden habe, habe ich den Versuch unter den gleichen Umständen bei den genannten Substanzen angestellt. In beiden Fällen konnte ich dieselben Zersetzungsproducte constatiren, und zwar mit dem Unterschiede, dass ich beim Harnstoff und Biuret nicht nur den Platinsalmiak, sondern auch das Doppelsalz des Methylamins ganz rein und in seiner charakteristischen Form erhielt. Die Analysen derselben will ich hier beifügen:

I. Platindoppelsalz des Methylamins aus Harnstoff:
0·1577 Grm. Substanz gaben 0·0663 Grm. Platin.

II. Platindoppelsalz des Methylamins aus Biuret:
0·2347 Grm. Substanz gaben 0·0981 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$2NH_3(CH_3)Cl+PtCl_4$
	I	II	
Pt=	42·04	41·79	41·75

Es ist selbstverständlich, dass auch bei den letztangeführten Versuchen, die ursprüngliche Reactionsmasse ganz deutlich die Carbylaminreaction zeigte, doch war auch hier Ammoniak gegenüber der Aminbase in überwiegender Menge gebildet worden.

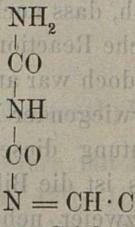
Die theoretische Deutung dieser Reaction bietet einige Schwierigkeiten. Jedenfalls ist die Bildung von Ammoniak und Methylamin das Resultat zweier neben einander herlaufender Reactionen, allein es lassen sich auch dann keine Gleichungen finden, welche die Verhältnisse klar und einfach darstellen. Sei dem nun wie immer, so ist doch jedenfalls erwiesen, dass sich auch hier die Trigensäure dem Harnstoff und dem Biuret sehr ähnlich, ja nahezu gleich verhält und so ist damit nur ein Wahrscheinlichkeitsgrund mehr für die bereits wiederholt citirte Formel gewonnen.

Verhalten gegen Salzsäure.

Mit einer zur Hälfte verdünnten gewöhnlichen Salzsäure 6 Stunden auf 150° erhitzt, bräunt sich die Trigensäure sehr stark, die Flüssigkeit fluorescirt grün und liefert beim Eindampfen ausser unzersetzter Substanz eine nicht unerhebliche Menge Salmiak. Bei einem quantitativen Versuche konnte ich constatiren, dass mehr als zwei Drittel des gesammten Stickstoffs als Ammoniak ausgeschieden war.

Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium.

Hat sich bisher die Trigensäure in ihren Reactionen so verhalten, wie man es von einem dem Biuret sehr nahe verwandten Körper erwarten durfte, so ist dies in Bezug auf das Verhalten gegen das Hüfner'sche Reagens nicht der Fall, da sie davon fast gar nicht angegriffen wird. Selbst nach mehrstündigem Stehen erhielt ich nur eine geringe Menge Stickstoff, die sich auch innerhalb zweier Tage nur um ein Geringes vermehrte. Allerdings zeigt schon das Biuret, wie ich mich durch Versuche [1] überzeugt habe, die bemerkenswerthe Eigenschaft nur den Stickstoff der beiden Amidgruppen zu entwickeln, allein selbst dann, wenn man dieses Verhalten des Biurets als allgemeine Regel gelten lassen wollte, müsste man noch immer bei der Trigensäure erwarten, dass sie gemäss der Formel

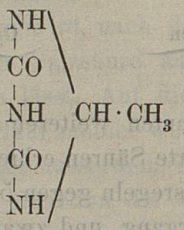


mindestens ein Drittel ihres Stickstoffs als solchen entwickeln werde.

Durch eine kleine Transformation der Formel kann man aber, ohne gegen die bereits angeführten Ergebnisse zu verstossen, auch dieser letzten Thatsache Rechnung tragen. Die Allgemein-

[2] Siehe folgende Abhandlung.

giltigkeit der beim Biuret beobachteten Thatsache vorausgesetzt, wird ein Körper von der Constitution



mit unterbromigsaurem Natrium gar keinen Stickstoff entwickeln dürfen, während er sich sonst genau so wird verhalten müssen, wie es bereits von der Trigensäure oben geschildert wurde.

Diese Formel hat nun aber auch den Vortheil, dass sie sehr klar und einfach eine Reaction erklärt, die ich wiederholt beobachten konnte, nämlich den glatten Uebergang der Trigensäure in Cyanursäure bei der Oxydation.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Mit Salpetersäure übergossen reagirt die Trigensäure sehr heftig unter lebhafter Erwärmung und Ausstossen rother Dämpfe. Dabei konnte auch die Entwicklung von Kohlensäure constatirt werden, welch' letztere nicht allein von der Oxydation herrührt, da ja sowohl die Trigensäure als auch das entstehende Oxydationsproduct, die Cyanursäure, durch concentrirte Säuren in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden. In der That konnte ich in den Mutterlaugen von der Cyanursäure Ammoniak nachweisen. Die beim Abdampfen der früher verdünnten Salpetersäure auskrystallisirende Substanz zeigt alle Eigenschaften der Cyanursäure. Sie gibt im Röhrchen erhitzt den Cyansäuregeruch, liefert die Hofmann'sche Reaction und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser.

0·2278 Grm. Substanz verloren bei 110° 0·0490 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_3H_3N_3O_3+2\,H_2O$
$H_2O=$	21·51	21·84

Zur weiteren Charakterisirung wurde das schöne Kupferammonsalz dargestellt, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

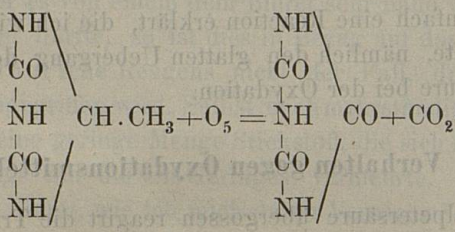
0·3511 Grm. Substanz gaben 0·0786 Grm. Knpferoxyd.
In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_3cu(NH_4)HN_3O_3$
C=	17·87	17·94

Trotz der bekannten weiteren Zersetzbarkeit der Cyanursäure durch concentrirte Säuren erhielt ich davon selbst ohne besondere Vorsichtsmassregeln gegen 53%.

Denselben Uebergang, und zwar mit noch besserem quantitativen Resultat konnte ich bei der Einwirkung von Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 160° beobachten.

Die Oxydation geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:



Will man die andere für die Cyanursäure ebenfalls gebräuchliche Constitutionsformel berücksichtigen, so muss man ausserdem den Uebergang der CO.NH Gruppen in CN·OH annehmen, was aber jedenfalls bei der bekannten Umwandelbarkeit dieser Gruppen in einander keine Schwierigkeiten verursachen kann.

Sonstige Producte konnte ich, mit Ausnahme von Ammoniak, bei der Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd nicht nachweisen. Es hinterbleibt nach dem Auskrystallisiren der Trigensäure eine braune, stark grün fluorescirende Masse, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht vollkommen krystallisirte, aber eine bedeutende Quantität Salmiak enthält. Der Umstand, dass die reine weisse Trigensäure, wie bereits erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Salzsäure sich bräunt, der Röhreninhalt eine grüne Fluorescenz zeigt und ausserdem als Reactionsproduct Ammoniak nachgewiesen werden kann, lässt mich vermuthen, dass sich bei der Darstellungsweise von Liebig und Wöhler die braune Masse und ein Theil des Salmiaks auf Kosten der

Trigensäure bilden. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich die Ausbeute an Trigensäure bessern wird, wenn man in den Besitz einer Methode gelangt sein wird, nach der sich dieselbe ohne Anwendung von kochender Salzsäure aus der ursprünglichen Reactionsmasse abscheiden lässt. Auf diesen Umstand komme ich möglicherweise im Verlauf meiner weiteren Untersuchungen noch zurück. Ich beabsichtige ausserdem die schon von Liebig und Wöhler angedeutete Reaction der Cyansäure auf Aceton wieder aufzunehmen. Auch einige homologe Trigensäuren sollen in den Kreis meiner Untersuchung gezogen werden.

Notiz über cyanursaures Biuret.

Von **Dr. J. Herzig.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge von Biuret habe ich beim Umkrystallisiren der Masse, wenn so viel Wasser zugegen war, dass das Biuret nicht auskrystallisiren konnte, wiederholt als erste Fraction eine wasserfrei, in Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die ich nach ihrem Verhalten für cyanursauren Harnstoff ansehen musste. Zwar zeigte die Verbindung eine Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge, welche der des Biurets sehr ähnlich ist, allein diese will Finkh [1] auch beim cyanursauren Harnstoff beobachtet haben. Zwei von verschiedenen Darstellungen herstammende Portionen der Verbindung wurden analysirt und gaben Zahlen, welche in der That der Formel des cyanursauren Harnstoffs entsprechen.

I. 0·4260 Grm. Substanz gaben 0·1335 Grm. Wasser und 0·4005 Grm. Kohlensäure,

II. 0·3578 Grm. Substanz gaben 0·1104 Grm. Wasser und 0·3400 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_3H_3N_3O_3 \cdot CO(NH_2)_2$
	I	II	
C=	25·64	25·91	25·39
H=	3·49	3·39	3·70

Beim Zersetzen dieser Verbindung in ihre Componenten konnte ich aber beobachten, dass neben Cyanursäure gar kein

[1] Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

Harnstoff, sondern ausschliesslich Biuret als Zersetzungsproduct entsteht. Ich habe diesen Versuch wiederholt, und zwar quantitativ. Die Lösung wurde in der Kälte mit Barytwasser versetzt, wobei sich unlösliches cyanursaures Baryum ausschied. Von diesem Niederschlag wurde abfiltrirt und in das Filtrat in der Kälte Kohlensäure bis zur schwach sauren Reaction eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann aufgekocht, vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und dann auf ein sehr kleines Volum eingedampft. Es schied sich dabei ein Körper ab, der alle Eigenschaften des Biurets besass, dessen Schmelzpunkt anfänglich bei 185 bis 187° lag und sich beim einmaligen Umkrystallisiren auf 189° erhöhte. Eine Krystallwasserbestimmung ergab 14·78% Wasser, während für das Biuret theoretisch 14·87% verlangt wird. Die Menge des gesammten Biurets betrug 43%, während cyanursaures Biuret 44·4% an Biuret enthält. Aus dem Barytniederschlag konnte ich nahezu die theoretische Menge Cyanursäure erhalten.

In der That verlangt das cyanursaure Biuret fast dieselben Zahlen, was den Kohlenstoff und Wasserstoff betrifft.

	Cyanurs. Harnstoff $[C_3H_3N_3O_3 \cdot CO(NH_2)_2]$	Cyanurs. Biuret $(C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$
C=	25·39	25·86
H=	3·70	3·44
N=	37·00	36·20

Eine erheblich grössere Differenz zeigt der Stickstoffgehalt und dieselbe wird noch beträchtlicher, wenn man nur den im Biuret, respective im Harnstoff enthaltenen Stickstoff ins Auge fasst. Ein Mittel nur, diesen Stickstoff allein zu bestimmen, besitzen wir in der Zersetzung durch Barythydrat. Unter der Voraussetzung, dass einerseits das Biuret wie der Harnstoff unter diesen Verhältnissen allen Stickstoff als Ammoniak entwickele, dass aber andererseits die Cyanursäure vollkommen intact bleibe, müsste das cyanursaure Biuret 18·10% Stickstoff liefern, während der cyanursaure Harnstoff nur 14·81% Stickstoff als Ammoniak abgeben würde.

Zu diesem Behufe habe ich durch Auflösen von Cyanursäure in Harnstofflösung cyanursauren Harnstoff dargestellt und dann

beide Präparate mit der 5—6fachen Menge Barythydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° während 5 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, das Ammoniak vollständig abdestillirt und dann mit HCl titrirt.

I. 0·9966 Grm. meiner Verbindung (cyanursaures Biuret) gab eine Menge Ammoniak, welche 42·1 CC einer Salzsäure vom Gehalt von 0·00783 Grm. per CC entsprach. Es berechnet sich daraus der Stickstoff in 100 Theilen:

	Gefunden	Cyanurs. Biuret $C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$ Berechnet für 3 N.	6 N
N=	17·79	18·10	36·20

II. 0·4846 Grm. cyanursaurer Harnstoff gab Ammoniak, welches 15·7 CC einer Salzsäure vom Gehalte von 0·01169 Grm. pr. CC zu seiner Sättigung erforderte. Daraus berechnet sich der Stickstoff in 100 Theilen:

Gefunden	Cyanurs. Harnstoff. $C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$ Berechnet für 2 N.	5 N.
14·46	14·81	37·03

Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium.

Wenn auch die bereits angeführten Versuche zur Charakterisirung der Verbindung genügen dürften, so habe ich doch noch beide Substanzen auf ihr Verhalten gegen unterbromigsaures Natrium untersucht, da mir dieser Versuch zugleich die Data über das Verhalten des Biurets einer- und der Cyanursäure andererseits liefern musste. In der That ergab diese Versuchsreihe, wie ich hier vorgreifend bemerken will, das nicht uninteressante Resultat, dass, während die Cyanursäure ganz unangegriffen bleibt, nur zwei Stickstoffe des Biurets ausgeschieden werden, während der dritte Stickstoff, wahrscheinlich der der Imidgruppe, unter diesen Umständen nicht frei auftritt. Ich gehe nun zur Darstellung

der Versuche selbst über, welche mit einem Hüfner'schen Apparat unternommen wurden, dessen unteres Gefäss 7·8 CC fasste, während die Menge der wirksamen Lauge gegen 100 CC betrug.

Cyanursaurer Harnstoff.

I. 0·1234 Grm. Substanz entwickelte 15·7 CC Stickstoff bei 16° und 758·7 Mm.

II. 0·1234 Grm. Substanz gaben 15·2 CC Stickstoff bei 17·5° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Cyanurs. Harnstoff $C_3H_3N_3O_3 \cdot CN_2H_4O$	
	I	II	Berechnet für 2 N	5 N
N=	14·80	14·23	14·81	37·03

Cyanursaures Biuret.

I. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·2 Stickstoff bei 18° und 759·0 Mm.

II. 0·1149 Grm. Substanz lieferten 11·4 Stickstoff bei 16° und 758·5 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Cyanurs. Biuret $C_3H_3N_3O_3 \cdot C_2H_5N_3O_2$		
	I	II	Berechnet für 2 N	3 N	6N
N=	11·41	11·54	12·07	18·10	36·20

Schon aus diesem Resultate ersieht man, dass sich die drei Stickstoffe des Biurets gegen dieses Reagens ungleich verhalten. Operirt man mit Biuret selbst, so ist die Differenz nur noch grösser und die Versuche liefern das gleiche Ergebniss. Ich habe auch die Bedingungen insofern variirt, als ich Laugen von verschiedener Concentration anwandte, ohne dass das Resultat ein wesentlich anderes geworden wäre. In der folgenden Versuchsreihe bedeutet Concentration 1 (Versuch VI) diejenige, welche gewöhnlich in den analytischen Lehrbüchern für das Hüfner'sche Reagens angegeben wird.

(100 Grm. Natriumhydroxyd auf 250 CC Wasser und 24 CC. Brom.)

I. Versuch Concentration $^1/_4$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·8 CC. Stickstoff bei 17° und 758·5 Mm.

II. „ Concentration $^1/_3$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 17° und 758·5 Mm.

III. „ Concentration $^1/_2$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 31·6 CC. Stickstoff bei 17·5° und 758·5 Mm.

IV. „ Concentration $^2/_3$. 0·1412 Grm. Substanz gaben 32·2 CC. Stickstoff bei 18° und 757·8 Mm.

V. „ Concentration $^4/_5$. 0.1412 Grm. Substanz gaben 31·9 CC. Stickstoff bei 17° und 759·2 Mm.

VI. „ Concentration 1. 0·1412 Grm. Substanz gaben 32·4 CC. Stickstoff bei 16° und 758 Mm.

Daraus berechnet sich in 100 Theilen:

	Gefunden						$C_2H_5N_3O_2$ Berechnet für		
	I	II	III	IV	V	VI	1N	2N	3N
N=	26·07	25·74	25·85	26·25	26·14	26·67	13.59	27·18	40·77

Das hiezu verwandte Biuret war das beim quantitativen Versuch aus dem cyanursauren Biuret erhaltene, bereits oben beschriebene Präparat.

Ob und inwieweit das cyanursaure Biuret schon früher als cyanursaurer Harnstoff in den Händen anderer Chemiker war, lässt sich schwer entscheiden. Thatsache ist, dass ich die von Finkh[1] für den cyanursauren Harnstoff angegebene Reaction mit Kupferoxyd und Kalilauge bei dem aus Cyanursäure und Harnstoff erhaltenen Präparat nicht habe nachweisen können.

Die Vermuthung, dass der cyanursaure Harnstoff ein dem Biuret ähnlich constituirter Körper, ein Tetruret sei, scheint mir

---

[1] Ann. Ch. Pharm. 124, S. 331.

durch den Versuch mit Barythydrat widerlegt, da ein Körper von dieser Constitution jedenfalls seinen ganzen Stickstoff, wie das Biuret selbst, als Ammoniak abgeben müsste.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass beide Verbindungen sich nicht leicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Man erhält nämlich namentlich beim Kochen krystallwasserhaltige Producte, was von einer theilweisen Zersetzung in die einzelnen Componenten herrührt. In einem Falle, bei welchem eine grössere Menge cyanursauren Biurets aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt wurde, erhielt ich sogar als erste Krystallisation ganz reine Cyanursäure mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte.

Von **Hugo Fürth.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Durch die Oxydation des Berberins mit Salpetersäure erhielt Weidel (Ber. d. k. Akad. LXXVIII, II. Abth., Juniheft) eine Säure, welche er nach ihrer Zusammensetzung, ihren Salzen und ihrem Zerfalle bei der Destillation mit Kalk als Pyridintricarbonsäure betrachtete und die er Berberonsäure nannte. Von den nach dieser Auffassung möglichen drei Salzreihen hatte Weidel nur die neutralen Salze untersucht; es schien daher geboten, die Kenntniss der Berberonsäure in dieser Richtung zu erweitern und, wo möglich, auch durch neue Zersetzungsproducte diese Säure schärfer zu charakterisiren.

Im Nachstehenden soll über die Resultate berichtet werden, welche ich bei einer in diesem Sinne angestellten Untersuchung, deren Ausführung mir von Herrn Dr. Weidel überlassen wurde, erhielt. Die Darstellung und Reinigung der Säure wurde im Allgemeinen nach den, in der erwähnten Abhandlung gegebenen Vorschriften ausgeführt und auch so ziemlich die gleiche Ausbeute erzielt.

Dass meine Säure Berberonsäure war, bestätigte die Analyse.

0·3287 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0·5463 Grm. CO_2 und 0·0763 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$.
C...	45·33	45·49
H ..	2·32	2·37

H_2O Bestimmung:

0·3542 Grm. Substanz gaben bei 110° 0·0286 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6 + H_2O$
H_2O...	8·07	7·86

Die Säure gab mit Eisenvitriol eine bluthrothe Färbung — nach längerem Stehen setzt sich ein braunschwarzer Rückstand ab —; essigsaures Kupfer erzeugte in sehr concentrirter oder siedend heisser Lösung einen bläulichgrünen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löste; Silbernitrat eine weisse, undeutlich krystallinische Fällung; essigsaures Blei einen weissen, pulverigen, weder im Überschuss des Fällungsmittels, noch in Wasser löslichen Niederschlag.

Die vollkommen reine Säure (erhalten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure) wird, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 215° roth und schmilzt bei 243°; nicht völlig reine Substanz zeigt einen niedereren Schmelzpunkt und schmilzt meist zwischen 236° und 239°.

Ähnlich wie andere Pyridincarbonsäuren geht auch die Berberonsäure mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung ein. Dieselbe zersetzt sich schon bei 100°. Ihre Krystalle sind nicht messbar; die Verbindung wurde einer näheren Untersuchung nicht unterzogen.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Berberonsäure wirklich eine dreibasische Säure ist, wurde die Reihe der drei möglichen Kalisalze, die sich durch schöne Krystallisation auszeichnen, dargestellt; dies geschah in der Weise, dass zu der trockenen, vollkommen reinen Säure die jedesmal berechnete Menge chemisch reiner Kalilauge[1] zugesetzt wurde.

Neutrales Kaliumsalz ($C_8H_2K_3NO_6$).

Die wässerige Lösung des neutralen Salzes, selbst bis zur Syrupconsistenz eingeengt, krystallisirt nicht; erst auf Zusatz von verdünntem Alkohol gesteht die Masse zu einem Krystallbrei. Dieser wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt; nach einiger Zeit scheiden sich grosse Krystalle ab. Das neutrale Kalisalz ist

[1] Aus metallischem Kalium bereitet.

schon in kaltem Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol ganz unlöslich; es reagirt neutral. Das Salz krystallisirt in grossen harten und glänzenden Prismen, die einen Stich ins Gelbliche besitzen; die Krystalle sind schlecht ausgebildet und sehr zerfliesslich, daher zu einer krystallographischen Bestimmung nicht geeignet.

Das Salz enthält $4^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, von welchen es den grössten Theil verhältnissmässig leicht abgibt, das letzte Molekül aber wird hartnäckig zurückgehalten und entweicht erst bei Temperaturen über 200°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2346 Grm. der bei 205° getrockneten Substanz gaben 0·2555 Grm. CO_2 und 0·0192 Grm. H_2O.

II. 0·2751 Grm. Substanz gaben 9·95 CC. N bei 22·8° C. und 749·4 Mm.

III. 0·3425 Grm. Substanz gaben 0·2746 K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_2K_3NO_6$
	I.	II.	III.	
C....	29·66	—	—	29·51
H ...	0·89	—	—	0·61
N ...	—	4·11	—	4·30
K ...	—	—	35·94	36·00

Wasserbestimmung: 0·4291 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 205° 0·0866 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2K_3NO_6 + 4^1/_2H_2O$
H_2O....	20·18	19·95

Das einfach saure Kaliumsalz ($C_8H_3K_2NO_6$)

krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schönen weissen und glänzenden rhombischen Tafeln.

Es ist in kaltem Wasser wenig, leicht aber in heissem löslich, von Alkohol wird es nicht aufgenommen.

Das einfach saure Kalisalz krystallisirt mit drei Molekülen Wasser, von denen es ein Molekül bei längerem Liegen an der Luft, die beiden andern bei 150° verliert.

Die ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. 0·3008 Grm. Substanz gaben 0·3665 Grm. CO_2 und 0·0379 Grm. H_2O.

II. 0·2411 Grm. Substanz gaben 10·8 CC. N bei 20·6° C. und 738·6 Mm.

III. 0·4147 Grm. Substanz gaben 0·2500 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6$
	I.	II.	III.	
C....	33·22	—	—	33·42
H ...	1·22	—	—	1·04
N ...	—	5·08	—	4·87
K ...	—	—	27·07	27·22

Wasserbestimmung: 0.4092 Grm. eben lufttrocken gewordener Substanz gaben bei 150° 0·0625 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6+3H_2O$
H_2O....	15·11	15·82

Nach mehrtägigem Liegen an der Luft verloren 0·6624 Grm. Substanz bei 150° noch 0·0742 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_3K_2NO_6+2H_2O$
H_2O....	11·20	11·11

Das zweifach saure Kaliumsalz ($C_8H_4KNO_6$)

krystallisirt in gelblichen, harten, schön glänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Das Salz enthält $1^1/_2$ Moleküle H_2O, welche bei 160° entweichen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0·2956 Grm. Substanz gaben 0·4142 CO_2 und 0·0394 Grm. H_2O.

II. 0·2113 Grm. Substanz gaben 10·1 CC. N bei 21° C. und 740·7 Mm.

III. 0·2308 Grm. Substanz gaben 0·0815 Grm. K_2SO_4.

IV. 0·2485 Grm. Substanz gaben 0·0860 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_4KNO_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C....	38·21	—	—	—	38·53
H ...	1·48	—	—	—	1·60
N ...	—	5·29	—	—	5·62
K ...	—	—	15·81	15·53	15·66

Wasserbestimmung: 0·2740 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben bei 160° 0·0255 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4KNO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O....	9·30	9·77

Die drei Kalisalze geben die bluthrothe Eisenreaction der Berberonsäure.

Wenn die Auffassung der Berberonsäure als Tricarbopyridinsäure schon durch diese Reihe der beschriebenen Salze ihre Bestätigung fand, so schliessen die beim Erhitzen der freien Säure und ihrer sauern Salze entstehenden Producte jeden Zweifel in dieser Hinsicht aus.

Zersetzung der Berberonsäure bei 215°.

Trockene Berberonsäure wurde in einer Retorte unter Einleiten von Wasserstoff im Ölbade erhitzt.

Bei 215° tritt, unter Bräunung der Substanz, Zersetzung ein und als nach Verlauf einiger Stunden die Operation unterbrochen ward, zeigte sich der schwarzgraue Rückstand in der Retorte als

verunreinigte, im Übrigen aber unveränderte Berberonsäure, während sich am oberen Theile der Retorte ein Sublimat von feinen weissen Nadeln angesammelt hatte.

Dieses Sublimat wurde unter Anwendung von wenig Thierkohle umkrystallisirt und erwies sich als eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 228° lag.

Die Säure gab mit essigsaurem Kupfer einen lichtblaugrünen, im Überschuss von Wasser unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber eine weisse Fällung, wogegen Eisenvitriol und essigsaures Blei ohne Reaction waren.

Diese Eigenschaften, sowie der Schmelzpunkt wiesen auf ihre Identität mit Nicotinsäure hin.

Ein aus dieser Säure dargestelltes Platindoppelsalz, welches sowohl krystallographisch, als analytisch untersucht wurde, stellte diese Annahme ausser Zweifel.

Platinbestimmung: 0·2043 Grm. Substanz gaben 0·0605 Grm. Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4$
Pt....	29·61	29·98

H_2O-bestimmung: 0·2154 Grm. gaben 0·0182 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2 + HCl) + PtCl_4 + H_2O$
H_2O....	5·49	5·18

Die krystallographische Bestimmung dieses Platindoppelsalzes hat Herr Dr. Březina ausgeführt und theilt mir hierüber freundlichst mit:

		Salzs. Pt-Doppelsalz d. Nicotinsäure	Pt verb. aus d. Zersetzungsproducte d. Berberonsäure
ac	100.001	73° 55	74° 2
ae	100.011	82° 4	81° 53
$a\bar{p}$	100.1$\bar{1}\bar{1}$	67° 7	67° 27
pp'	$\bar{1}$11.$\bar{1}$11	72° 48	72° 33

Zersetzung der Berberonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Beim Erhitzen der Berberonsäure in einer indifferenten Gasatmosphäre auf eine über ihrem Schmelzpunkte gelegene Temperatur bilden sich reichliche Mengen eines weissen krystallinischen Sublimats, wobei auch Pyridingeruch wahrgenommen wird.

Die Operation nimmt man am besten in einer kleinen Retorte vor. Die bis auf eine unbedeutende Quantität kohligen Rückstandes sich verflüchtigende Substanz erstarrt im Retortenhals in Form weisser Krusten.

Das Sublimat wird behufs weiterer Reinigung (Entfernung des beigemengten Pyridins) in Wasser gelöst und mit essigsaurem Kupfer versetzt. Beim Erwärmen fällt ein dichter, hellgrüner, krystallinischer Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde; die eingedampfte Lösung ward der Krystallisation überlassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden umkrystallisirt und mit Thierkohle entfärbt.

Die so erhaltene Säure schmilzt bei 307° und alle ihre Eigenschaften lassen sie als Isonicotinsäure (Skraup's γ-Pyridincarbonsäure) erkennen.

Die Platinbestimmung des dargestellten Platindoppelsalzes lieferte die Bestätigung. 0·1925 Grm. Substanz gaben 0·0580 Grm. Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2+HCl)+PtCl_4$
Pt....	30·12	29·98

Wasserbestimmung: 0·2142 Grm. Substanz gaben 0·0114 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_5NO_2+HCl)+PtCl_4+H_2O$
H_2O....	5·32	5·18

Blieb schon nach dem Mitgetheilten kein Zweifel mehr, dass diese Säure mit der Isonicotinsäure identisch ist, so wurde

dies noch durch einen von Herrn Dr. Březina ausgeführten krystallographischen Vergleich bewiesen.

Die Messung konnte nur an minder guten Krystallen ausgeführt werden, welche durch Spuren von Kaliumplatinchlorid verunreinigt waren.

Dies ist wohl auch der Grund, dass die Messungen nicht jenen Grad von Uebereinstimmung zeigen, der bei völlig reiner Substanz erzielt worden wäre.

Herr Dr. Březina erhielt folgende Resultate:

		Rohe Messung auf Flächenschimmer:	
		Isonicotinsäure	Pt. verb. des Zersetzungsproductes d. Berberonsäure
cd	$001.\bar{1}01$	73° 27	73° 33
$\bar{d}f$	$10\bar{1}\cdot101$	75° 54	76° 9
cf	001.101	30° 40	33° 4
$e\bar{e}'$	$011.01\bar{1}$	66° 32	64° 40

Da die Abspaltung von nur einer Carboxylgruppe durch Erhitzen der Berberonsäure nicht erzielt worden war, so habe ich versucht, das einfach saure Kalisalz einer analogen Behandlung zu unterziehen.

Das Erhitzen des trockenen Salzes nahm ich wieder in einer Retorte vor, durch welche während der Operation ein Wasserstoffstrom langsam geleitet wurde.

Die Retorte wurde im Ölbade erhitzt und war mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Vorlage[1], mit einem Chlorcalciumrohre und einem gewogenen Kaliapparate verbunden.

Die Zersetzung des Salzes begann bei 250° und gab sich durch Bildung eines krystallinischen Sublimates zu erkennen.

Erst bei 285° trat eine continuirliche Gasentwicklung (Kohlensäure) ein, die durch geraume Zeit anhielt.

Durch wiederholtes Wägen des Kaliapparates wurde das Ende der Reaction bestimmt und als dieser an Gewicht nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen und durch

[1] Diese Vorlage war bestimmt, das eventuell entweichende Pyridin zurückzuhalten.

Absprengen des Retortenhalses das darin angesammelte Sublimat (*a*) von dem schwarzgrauen Retorteninhalte getrennt.

Der Rückstand wurde nun in heissem Wasser aufgenommen, von den anhaftenden schwarzen, unlöslichen Flocken durch Filtration getrennt und diese vollkommen neutrale Lösung mit Silbernitrat gefällt.

Der Silberniederschlag ward durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelsilber befreiten Lösung krystallisirte eine Substanz, die ich als unveränderte Berberonsäure erkannte.

Sie zeigte alle Reactionen dieser Säure und die Analyse lieferte die Bestätigung hiefür.

0·2840 Grm. Substanz gaben 0·4691 Grm. CO_2 und 0·0634 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$
C.....	45·03	45·49
H	2·46	2·37

Das Sublimat (*a*) gab nach der Reinigung eine bei 227° bis 228° schmelzende Säure, die unstreitig als Nicotinsäure anzusprechen war, da alle Eigenschaften mit denen dieser Säure übereinstimmten.

Die mit Schwefelsäure gefüllte Vorlage endlich enthielt erhebliche Mengen von Pyridin.

Ich erhielt aus 9·4380 Grm. Salz 1·2160 Grm. Kohlensäure.

Die Gleichung

$$C_8H_3K_2NO_6 = C_7H_3K_2NO_4 + CO_2$$

würde für die angegebene Salzmenge 1·4457 Grm. Kohlensäure verlangen.

Da aber 1·2160 Grm. Kohlensäure gefunden wurden, jedoch keine Pyridindicarbonsäure gebildet war, wohl aber neben unveränderter Berberonsäure, Nicotinsäure und Pyridin entstanden, so scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Zersetzung des Salzes im Sinne der folgenden Gleichung vor sich gegangen ist:

$$3\underbrace{C_8H_3K_2NO_6}_{\text{einfach saures Kalisalz der Berberonsäure}} = 2\underbrace{C_8H_2K_3NO_6}_{\text{neutr. Kalisalz der Berberons.}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nicotinsäure}} + 2CO_2$$

für welche sich die Menge Kohlensäure aus der Salzmenge zu 0·9639 Grm. berechnen würde.

Offenbar verdankt das bei der Operation auftretende Pyridin seine Entstehung der Zersetzung eines Theiles der Nicotinsäure, der zufolge auch die Menge der erhaltenen Kohlensäure, und zwar in dem Masse, als diese Zersetzung vollständiger ist, vergrössert wird.

Weder aus der freien Berberonsäure, noch aus dem einfach sauern Kalisalze[1] war es mir gelungen, durch Erhitzen eine Pyridindicarbonsäure zu erhalten, obgleich sich eine derartige Kohlensäureabspaltung in allen analogen Fällen ohne Schwierigkeit vollzieht.

Ich habe in dieser Richtung vielfache Versuche unternommen, stets aber nur eine Monocarbonsäure erhalten, so dass ich schon alle Hoffnung aufgab, von der Berberonsäure zu einer Dicarbonsäure zu gelangen.

Erst in jüngster Zeit wurde ich durch eine vorläufige Mittheilung von Hoogewerff und van Dorp[2] über eine neue Methode, durch Kochen der Pyridincarbonsäuren mit Eisessig Kohlensäureabspaltung zu bewirken, veranlasst, von dieser Methode in dem mir vorliegenden Falle Gebrauch zu machen. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich ausdrücklich, dass ich mit meinem Versuche in keiner Weise in das Untersuchungsgebiet der Herren Hoogewerff und van Dorp einzugreifen beabsichtige und ich werde nur für den Fall, als diese Forscher ihre Untersuchungen auf die Berberonsäure nicht ausdehnen sollten, die aus dieser bei der von ihnen entdeckten Reaction entstehende Dicarbonsäure einem eingehendern Studium unterwerfen.

Circa 3 Grm. reiner und trockener Berberonsäure wurden versuchsweise mit Eisessig 12 Stunden lang am Rückflusskühler

[1] Auch das Natronsalz wurde der gleichen Behandlung unterzogen, ohne jedoch ein anderes Resultat zu liefern.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 1881, 974.

gekocht[1]; nach dieser Zeit blieb nach dem Verdampfen des Eisessigs ein krystallinischer Rückstand, welcher vornehmlich aus unveränderter Berberonsäure bestand, daneben war noch eine minimale Menge einer andern Substanz wahrzunehmen.

Der Schmelzpunkt dieses Gemenges war etwas höher, als der der Berberonsäure und die Intensität der Eisenreaction entschieden beeinträchtigt. Um einer voraussichtlich langwierigen Trennung der beiden Substanzen zu entgehen, habe ich, da augenscheinlich die Einwirkungstemperatur des Eisessigs in diesem Falle zu niedrig war, das Gemenge bei höherer Temperatur (im zugeschmolzenen Rohre) mit diesem behandelt.

In der That fand bei 140° eine Reaction statt, welche nach drei Stunden vollendet war.

Beim Öffnen der abgekühlten, von Krystallen bedeckten Röhre konnte ein, durch die im Rohre angehäufte freie Kohlensäure hervorgerufener, merklicher Druck constatirt werden.

Der Röhreninhalt wurde in einer Schale am Wasserbade eingedampft. Der aus heissem Wasser umkrystallisirte Rückstand gab keine Eisenreaction, demnach war Berberonsäure nicht mehr vorhanden. Die wiederholt, auch unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirte Substanz stellt ein Aggregat von feinen, weissen, glanzlosen Krystallen dar, die sich unter dem Mikroskope als nadelförmige Prismen erkennen liessen.

Die Verbindung hat einen stark und rein sauern Geschmack und krystallisirt ohne Wasser.

Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie gar nicht, von heissem äusserst schwierig aufgenommen.

Eine wässerige Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag; durch essigsaures Blei entsteht eine weisse, flockige Fällung, welche sich weder im Wasser, noch im Überschusse des Fällungsmittels löst. Essigsaures Kupfer, der siedend heissen Lösung zugesetzt, bewirkt einen hellgrünblauen, flockigen Niederschlag, der in der Kälte sofort wieder verschwindet. Eisenvitriol verändert die Säure nicht.

---

[1] Ohne merkliche Kohlensäureentwicklung.

Den Schmelzpunkt der Säure habe ich bei 263° gefunden; minder reine Substanz schmilzt schon bei weit niedereren Temperaturen.

Die Säure hat, namentlich in feuchtem Zustande, die Eigenschaft, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Die Zahlen, welche bei der Analyse erhalten wurden, stimmen mit den für eine Dicarbonsäure berechneten vollkommen überein.

0·2104 Grm. Substanz gaben 0·3892 Grm. CO_2 und 0·0619 Grm. H_2O.

0·1426 Grm. Substanz gaben 10·9 CC. N bei 19°5 C. und 750·2 Mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C....	50·42	50·29
H....	3·26	2·99
N....	8·84	8·48

Eine weitere Bestätigung fand die Formel durch die Analyse eines aus der Säure dargestellten sauren Kalisalzes.

Das Salz wurde in derselben Weise bereitet, wie bei der Berberonsäure angegeben ist. Beim Abdampfen der Lösung verblieb ein bräunlicher, syrupöser Rückstand, ähnlich, wie beim neutralen Kalisalze der Berberonsäure. Hier, wie dort, fielen auf Zusatz von Alkohol sternförmig gruppirte, feine, weisse Nadeln heraus, die abgesaugt und aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Das saure Kalisalz der Dicarbonsäure ist schon in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in heissem Wasser löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

Es krystallisirt in zu Krusten verwachsenen, glanzlosen Nadeln und enthält ein Molekül Wasser, das bei 140° leicht und vollständig entweicht.

Das saure Kalisalz hat mit der Säure die Eigenschaft gemein, sich beim Liegen an der Luft zu röthen.

Kalibestimmung: 0·1940 Grm. Substanz gaben 0·0808 Grm. K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4$
K....	18·65	18·57

Wasserbestimmung: 0·2145 Grm. der Substanz gaben bei 140° 0·0262 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4KNO_4 + H_2O$
H_2O....	9·55	8·06

Diese aus der Berberonsäure erhaltene Dicarbonsäure ist wohl die sechste, also letzte der möglichen Pyridindicarbonsäuren, vorausgesetzt, dass die von Böttinger vor Kurzem beschriebene sich nicht als identisch mit einer der schon bekannten erweist.

Es scheint mir nicht ungeeignet, einen kurzen tabellarischen Vergleich der Pyridindicarbonsäuren in ihren Löslichkeitsverhältnissen und Hauptreactionen an dieser Stelle einzuschalten: (Siehe Seite 430 und 431.)

Wie ich eingangs gezeigt habe, kann durch verschiedenartiges Erhitzen der Berberonsäure sowohl Nicotinsäure, als auch Isonicotinsäure entstehen.

Möglicherweise konnte durch die Einwirkung höherer Temperaturen auf

das zweifach saure Kalisalz der Berberonsäure

die dritte Pyridinmonocarbonsäure, die Picolinsäure, erhalten werden. Bei einem Versuche, den ich, hierauf abzielend, anstellte, habe ich das trockene Salz bei 275° erhitzt, bei welcher Temperatur wirklich eine lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfand.

Nach Beendigung der Zersetzung wurde die aus dem grauschwarzen Rückstand mit heissem Wasser erhaltene Lösung mit Kupferacetat versetzt.

Das gebildete Kupfersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die Lösung der Krystallisation überlassen.

Die ausgeschiedene Säure gab keine Eisenreaction und krystallisirt ohne Wasser.

Nach entsprechender Reinigung erwies sie sich als die bei 307° schmelzende Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure).

Die Analyse lieferte die Bestätigung.

0·2153 Grm. Substanz gaben 0·4588 Grm. CO_2 und 0·0849 Grm. H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
C....	58·11	58·53
H....	4·36	4·06

Die Zersetzung war im Sinne der Gleichung

$$C_8H_4KNO_6 = C_6H_4KNO_2 + 2CO_2$$

erfolgt, doch war die erhoffte Picolinsäure nicht erhalten worden.

Fasst man die Ergebnisse meiner Untersuchungen zusammen, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die Berberonsäure ist unbestreitbar eine Pyridintricarbonsäure und gibt demgemäss drei Reihen von Salzen.

2. Durch Erhitzen der Berberonsäure auf 215° oder durch Erhitzen ihres einfach sauren Kalisalzes auf 285° entsteht neben kleineren Mengen von Pyridin Nicotinsäure.

3. Durch Erhitzen der Berberonsäure über ihren Schmelzpunkt oder durch Erhitzen ihres zweifach sauren Salzes auf 275° wird Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure) gebildet.

4. Durch Einwirkung von Eisessig bei 140° entsteht unter Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls eine Pyridindicarbonsäure.

Eine eventuelle eingehendere Untersuchung der aus Berberonsäure entstehenden Dicarbonsäure und ihrer Zersetzungsproducte soll erst in späterer Zeit — nach Beendigung der einschlägigen Arbeiten von Hoogenwerff und van Dorp in Angriff genommen werden.

		Lutidinsäure	Chinolinsäure	Böttinger's Säure	Isocinchomeronsäure	Cinchomeronsäure	Dicarbonsäure aus der Berberonsäure
Schmelzpunkt		220°	222—225°	234—235·5°	236°	249—251° (258°)	263°
Verhalten gegen	Wasser	in kaltem schwer, in heissem leicht löslich	in kaltem löst sie sich schwer, beim Erwärmen reichlicher	in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich	selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich	in kaltem unlöslich, in heissem löst sie sich spurenweise	in kaltem weniger, in heissem sehr leicht löslich.
	Silbernitrat	fällt gelatinös weiss	flockiger, gallertartiger Niederschlag	wird flockig, amorph gefällt	pulverig weisser Niederschlag	wird weiss, deutlich krystallinisch gefällt	flockiger, weisser Niederschlag.
	Bleiacetat	weisser, weder im Wasser, noch im Überschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag		weisse krystallinische Fällung, unlöslich in siedendem Bleiessig	weisser krystallinischer Niederschlag, der in Wasser theilweise, im Überschuss des Fällungsmittels leicht löslich ist	ein weisser, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich aber im Überschuss des Fällungsmittels löst	Eine weisse, flockige, weder in Wasser, noch im Überschuss des Fällungsmittels lösliche Fällung.

Verhalten gegen						
Kupferacetat	lichtblauer, undeutlich krystallinischer Niederschlag	lichtblaue, schwer lösliche Flocken	bewirkt auch beim Kochen keine Fällung, die concentrirte Lösung des mit Kupferacetat versetzten Ammoniaksalzes scheidet einen blauen krystallinischen Niederschlag ab	erzeugt bei anhaltendem Kochen einen lichtblauvioletten Niederschlag von krystallinischem Aussehen	schon in der Kälte eine Fällung, die jedoch in einem kleinen Überschuss des Fällungsmittels löslich ist; beim Erwärmen ein grüner Niederschlag, der beim langsamen Erkalten krystallinisch wird	in der siedend heissen Lösung entsteht ein lichtblaugrüner flockiger Niederschlag, der sich in der Kälte sofort wieder löst.
Eisensulfat	bluthrothe Färbung, nach einigem Stehen braunrother Niederschlag	röthlichgelbe Farbe	gelblichrothe Reaction	bräunlichgelbe Färbung	keine Eisenreaction	keine Färbung.
Krystallwasser	Krystalle mit 1 Molekül Wasser	kein Krystallwasser	krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser	1, unter Umständen $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser	krystallisirt ohne Wasser	kein Krystallwasser.

Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**
Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Zincke eine Reaction entdeckt, welche zur Bildung einer neuen Classe aromatischer Kohlenwasserstoffe führt. Diese interessanten neuen Substanzen entstehen, wenn Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und fein vertheilten Metallen, namentlich Zinkstaub erhitzt wird unter Austritt von Salzsäure. Neben dieser als vorherrschend anzusehenden Reaction gehen secundäre Umsetzungen her, vermöge welcher in allen Fällen sehr hochsiedende, grösstentheils unkrystallisirbare und zur Untersuchung ungeeignete Producte entstehen. Von den in Rede stehenden Kohlenwasserstoffen hat Zincke die Anfangsglieder der Reihe, das Benzylbenzol oder Diphenylmethan [1] und das Benzyltoluol oder Tolyphenylmethan [2] einer eingehenden Untersuchung unterworfen, nach welcher die von Zincke a priori für dieselben in Anspruch genommene Constitution und die Formeln Benzylbenzol $C_6H_5—CH_2—C_6H_5$ und Benzyltoluol $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$ sich als richtig erwiesen. Später zeigten Plascuda und Zincke [3], dass das beschriebene Benzyltoluol ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. Ferner sind von Verbindungen mit analoger Constitution noch dargestellt worden: Das Äthylbenzylbenzol $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—C_2H_5$ von Walker [4] das Benzylpara- und Benzylisoxylol $C_6H_5—CH_2—C_6H_3—(CH_3)_2$

[1] Liebig's Ann. 159, pag. 367.
[2] Ebendaselbst 161, pag. 93.
[3] Ber. d. d. chem. Gesellsch. V, pag. 906.
[4] Ebendas. IV pag. 686.

von Zincke.[1] Wehnen[2] hat das Benzylbenzol selbst auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkstaub einwirken lassen und gelangte hiebei zu zwei isomeren Dibenzylbenzolen $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_2—C_6H_5$, welche übrigens bereits früher von Zincke als Nebenproduct bei der Benzylbenzol-Darstellung beobachtet worden sind und die auch Baeyer[3] bereits durch Condensation von Formaldehyd und Diphenylmethan dargestellt hatte. Auch das Dibenzyltoluol ist als Nebenproduct bei der Bereitung des Benzyltoluols von Weber und Zincke[4] aufgefunden worden. Das Benzylcymol hat Mazzara[5] aus Campher-cymol nach dem Zincke'schen Verfahren erhalten und beinahe gleichzeitig wurde dasselbe auch von Weber beschrieben.[6]

Von nicht der Benzolreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen ist nur das Naphtalin auf seine Reactionsfähigkeit mit Benzylchlorid untersucht worden. Froté[7] fand, das es ebenfalls unter den beschriebenen Umständen unter Salzsäureaustritt Condensation stattfinde und dass der im Wesentlichen hiebei entstehende Körper, Benzylnaphtalin $C_6H_5—CH_2—C_{10}H_7$ sei. Eine ausführlichere Untersuchung desselben hat Miquel[8] geliefert.

Es schien mir nicht uninteressant, zu untersuchen, ob die Zincke'sche Reaction auch auf höhere aromatische Kohlenwasserstoffe mit Erfolg angewendet werden könne, was wie aus Folgendem ersichtlich der Fall ist und habe ich vorläufig Diphenyl, Fluoren, Phenanthren und Stilben in dieser Richtung geprüft.

1. Diphenyl und Benzylchlorid.

Man erwärmt 4 Theile Benzylchlorid mit 5 Theilen Diphenyl bis zur Lösung des letzteren im Wasserbade; auf Zusatz von Zinkstaub erfolgt bei 100° schon nach einiger Zeit eine heftige Reaction. Es entweicht Salzsäure in Menge, die Flüssigkeit färbt sich zuerst tief dunkelblau, dann violett, schliesslich roth. Man

[1] Ber. d. d. chem. Geselsch. IV, pag. 769.
[2] Ebendas. IX, pag. 309.
[3] Ebendas. VI, „ 219.
[4] Ebendas. VI, „ 119.
[5] Gazz. chim. ital. 8, pag. 508.
[6] Inauguraldissertation.
[7] Compt. rendu. 76, pag. 639.
[8] Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 2.

entfernt das Gefäss zweckmässig aus dem Bade, bis die Heftigkeit der Einwirkung abgenommen hat und erwärmt dann wieder so lange als noch Salzsäure entweicht. Dann giesst man die noch warme Flüssigkeit vom überschüssigen Zink in eine Retorte ab. Bei der nun vorgenommenen Destillation entfärbt sich die Masse, sobald sie ins Sieden kommt. Die bis 310° übergehenden, hauptsächlich aus Diphenyl nebst wenig Benzylchlorid und geringen Mengen der neuen Kohlenwasserstoffe bestehenen Antheile, wurden jedesmal gesondert aufgefangen und bei neuen Darstellungen mit verwendet. Hierauf wurde das Thermometer entfernt und von dem Rückstande etwa die Hälfte abdestillirt. Der in der Retorte zurückbleibende dickflüssige Rückstand wurde nicht weiter berücksichtigt, nachdem mehrere übereinstimmende Versuche ergeben hatten, das daraus nur, nicht charakterisirbare, dicke Öle zu erhalten waren, aus welchen sich nach langem Stehen sehr geringe Mengen Anthracen abschieden, welches durch Schmelzpunkt und Alizarinbildung identificirt wurde.

Die Destillate waren hellgelbe, blau fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Öle, die nach einiger Zeit theilweise erstarrten. Die Krystalle wurden durch Filtration an der Luftpumpe von dem flüssig gebliebenen Theile getrennt, dieser nochmals destillirt, die flüssigen Destillate in eine Kältemischung gestellt, in welcher eine geringe Quantität sich krystallinisch ausschied. Nach der Filtration wurde versucht, das Öl mit Wasserdämpfen zu destilliren, in der Erwartung, dasselbe dadurch vollständig zum Erstarren zu bringen. Es war aber selbst bei grösserer Spannung des Wasserdampfes nicht möglich erhebliche Quantitäten überzutreiben. Hingegen wurde ein beinahe farbloses Destillat erhalten, als das durch Chlorcalcium getrocknete Öl unter vermindertem Drucke destillirt wurde. Nach wochenlangem Stehen war eine beträchtliche Krystallisation eingetreten, welche durch Filtration wieder vom flüssigen getrennt wurde; durch Wiederholung des beschriebenen Verfahrens mit dem letzteren konnte schliesslich beinahe alles in feste Form gebracht werden.

Die zuerst ausgeschiedenen Krystallisationen unterschieden sich von den später erhaltenen schon durch ihr Aussehen,

während jene aus kleinen Blättchen bestanden, hatten diese eine deutlich nadelförmige Ausbildung und manchmal eine beträchtliche Länge; sie waren immer glasartig, durchsichtig. Es war also die Annahme gerechtfertigt, es hätten sich hier wahrscheinlich zwei isomere Benzyldiphenyle gebildet, wenn man für den Vorgang einen der Zincke'schen Reaction entsprechenden Verlauf voraussetzte.

Die erste Krystallisation ist in den meisten Fällen sehr leicht zu reinigen, es genügt nach dem Pressen zwischen Fliesspapier gewöhnlich einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist um einen durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkt zu finden. Häufig enthalten auch die Mutterlaugen nichts weiter als diesen Kohlenwasserstoff, während manchmal aus ihnen noch von der zweiten Verbindung gewonnen wird, welche in den späteren Ausscheidungen der öligen Destillate die vorherrschende ist. Ebenso hat man auch in den letzteren häufig nicht unbeträchtliche Mengen von dem schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisation abzuscheiden.

Ich nenne den als Blättchen zuerst erhaltenen Kohlenwasserstoff, Para-Benzyldiphenyl, den später als Nadeln gewonnenen Isobenzyldiphenyl, nachdem wie aus Nachstehendem ersichtlich für ersteren die Parastellung unzweifelhaft erwiesen, für letzteren aber die Orthostellung nur wahrscheinlich gemacht wurde.

Die Ausbeute ist im Ganzen eine recht gute zu nennen und dürfte kaum geringer sein als 50 Procent vom angewandten Diphenyl. Sie vertheilt sich aber nicht immer in gleicher Weise auf die beiden neuen Kohlenwasserstoffe, von denen bei verschiedenen Darstellungen der erste, bei anderen aber der zweite in überwiegender Menge gebildet wurde.

Para-Benzyldiphenyl.

Der Kohlenwasserstoff ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in Blättchen aus. Benzol und Äther nimmt sehr grosse Mengen auf. Heisser Eisessig ist ebenfalls ein sehr gutes Lösungsmittel, aus dem der Kohlenwasserstoff beim Erkalten in bis zolllangen, blätterigen Nadeln anschiesst. Der Schmelz-

punkt liegt bei 85°, der Siedepunkt bei 650^{mm} des Vacuummeters einer Körting'schen Wasserstrahlluftpumpe bei 285—86°.

Die Analysen und Dampfdichtenbestimmungen (nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode) führen zur Formel $C_{19}H_{16}$, welche einem Benzyldiphenyl $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—C_6H_5$ zukömmt.

0·2462 Grm. Substanz gaben 0·8443 Grm. Kohlensäure und 0·1514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93·52	93·45
H	6·83	6·55

I. 0·0869 Grm. Substanz gaben bei t = 18° und B = 748^{mm} V = 9·0 C.C.

II. 0·0954 Grm. Substanz gaben bei t = 21° und B = 750·5^{mm} V = 9·8 C.C.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{16}$
	I	II	
D	8·25	8·41	8·44

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung oder auch in Chloroform oder Eisessig selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Das Reactionsproduct ist aber ein Harz. Ebenso entsteht auch durch directes Zusammenbringen von Brom und Kohlenwasserstoff eine Schmiere. Concentrirte Salpetersäure reagirt ebenfalls, aber auch hier lassen sich keine brauchbaren Derivate erzielen, sondern nur dunkelgefärbte, dickflüssige Producte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Parabenzyldiphenyl in der Kälte nicht auf. Beim Erwärmen schmilzt es zunächst zu farblosen Tröpfchen, die sich langsam auflösen und dabei der Flüssigkeit anfangs eine schwach rosenrothe Färbung ertheilen. Bei steigender Temperatur wird diese immer dunkler roth. Wenn die Schwefelsäure ihren Siedepunkt erreicht hat, entweichen Dämpfe von schwefeliger Säure und selbst geringe Quantitäten Kohlenwasserstoff färben sie dann so intensiv, schön blauroth, dass sie selbst in dünnen Schichten undurchsichtig ist. Mit Pikrinsäure verbindet sich das Parabenzyldiphenyl nicht.

Oxydation des Para-Benzyldiphenyls.

Das gebräuchliche Chromsäuregemisch greift den Kohlenwasserstoff selbst bei dreitägigem Kochen nicht an. Leicht erhält man hingegen ein Oxydationsproduct, wenn man gesättigte Lösungen von berechneten Mengen des Kohlenwasserstoffes und Chromsäure in Eisessig mischt und nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zur Beendigung der Reaction, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kohlensäureentwicklung ist dann sehr gering. Nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt ist, wird die Masse in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Oxydationsproduct abfiltrirt und gewaschen. Es ist durch Chromoxyd häufig ziemlich stark grün gefärbt und wird am leichtesten durch Destillation davon befreit, nach welcher es als weisse, krystallinisch erstarrende Masse erhalten wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst es in schönen, vollkommen weissen atlasglänzenden Schuppen an, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt.

Nach der Analyse und Dampfdichtenbestimmung hat der neue Körper die Molecularformel $C_{19}H_{14}O$ und ist daher ein Phenylbenzophenon, welches, wie unten gezeigt werden soll, ebenfalls der Parareihe angehört: $C_6H_5—CO—C_6H_4—C_6H_5$.

0·2419 Grm. Substanz gaben 0·7840 Grm. Kohlensäure und 0·1189 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
C	88·39	88·37
H	5·46	5·43

0·1000 Grm. Substanz gaben bei $t=19°$ und $B=755·8^{mm}$ $V=9·4$ C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$
D	9·0	8·9

Das neue Keton löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht selbst in kaltem Chloroform und Benzol, in kalter Schwefelsäure mit hellbernsteingelber Farbe.

Mehrere Versuche die aber leider nur mit kleinen Quantitäten ausgeführt werden konnten und desshalb auch nicht zu einem befriedigenden Abschluss führten, das Paraphenylbenzophenon zu dem ihm entsprechenden Benzhydrol zu reduciren, ergeben das Resultat, dass Reduction durch Natriumamalgam wohl stattfinde, diese aber, wie es scheint, sehr leicht zu weit gehe, so dass grösstentheils der Kohlenwasserstoff regenerirt wird. Darauf weist die, diesem zukommende Farbenreaction mit Schwefelsäure hin, welche das schön krystallisirte Reductionsproduct zeigt und in Übereinstimmung hiemit lieferten Analysen und Dichtenbestimmung Zahlen, welche in der Mitte liegen zwischen jenen, welche der Kohlenwasserstoff und jenen, welchen das Keton, respective der erwartete Alkohol fordern. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass bei Wiederholung des Versuches mit grösseren Mengen es gelingen wird, das Paraphenylbenzydrol in reinem Zustande zu isoliren.

Oxydation des Paraphenylbenzophenons.

Das Keton wurde mit überschüssigem Chromsäuregemisch am aufsteigenden Kühler gekocht. Die zuerst geschmolzene, auf der wässerigen Schicht schwimmende Masse fängt nach einiger Zeit an fest zu werden. Nach etwa 12 Stunden ist Alles zu einem Klumpen erstarrt, der von der verdünnten und erkalteten Chromoxydlösung abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Das Reactionsproduct ist beinahe vollständig in kohlensaurem Natrium unter Aufbrausen löslich, daher eine Säure, welche aus der alkalischen Lösung durch Säuren in Gestalt eines sehr voluminösen in Wasser beinahe unlöslichen Niederschlages gefällt wird, der nach dem Filtriren und Waschen aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurde. Man erhält daraus den Körper in Form schöner Blättchen rein. Der bei 194—95° beobachtete Schmelzpunkt bleibt auch bei weiterem Umkrystallisiren constant.

Die Analyse der freien Säure ergab für dieselbe die Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entsprechend.

0·2230 Grm. Substanz gaben 0·6055 Grm. Kohlensäure und 0·0959 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
C.....	74·05	74·33
H	4·77	4·42

Das Barytsalz wurde durch Digestion der Säure mit Barytwasser, ausfällen des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure in der Siedehitze dargestellt. Es krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in weissen Kryställchen aus, welche abfiltrirt wurden.

0·3488 Grm. der bei 160° auf Gewichtsconstanz gebrachten Substanz gaben 0·1408 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$
Ba	23·73	23·34

Bei 160° getrocknet gaben 0·3662 Grm. Substanz 0·0194 Grm. Wasser ab, was zwei Äquivalenten Krystallwasser entspricht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba+2H_2O$
H_2O	5·29	5·77

Schmelzpunkt der freien Säure, deren Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse, sowie jene des Barytsalzes, ferner der Krystallwassergehalt desselben stimmen vollkommen mit den entsprechenden Eigenschaften der von Zincke zuerst aus Benzyltoluol dargestellten Benzoylbenzoesäure $C_6H_5 — CO — C_6H_4 — CO\,OH$ überein. Für diese Säure ist durch Versuche von Kollaritz und Merz[1] und von Radziszewski[2] die Parastellung der Benzoylgruppe zur Carboxylgruppe mit Sicherheit nachgewiesen. Nachdem nun die Parabenzoylbenzolsäure durch einfache Oxydation aus dem beschriebenen Benzyldiphenyl, beziehungsweise Phenylbenzophenon entsteht, müssen

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI., pag. 536.
[2] Ebendas. VI., pag. 810.

auch diese Körper als der Parareihe angehörend betrachtet werden.

Bei dieser Gelegenheit sei es gestattet, einer Beobachtung Erwähnung zu machen, welche sich auf das Benzoylbenzoesaure Barium bezieht, und welche meines Wissens bisher nicht mitgetheilt worden ist. Versucht man dieses Salz unter Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure zu zersetzen, so erhält man einen weissen voluminösen Niederschlag, welchen ich zunächst für freie Säure hielt. Es stellte sich aber heraus, dass er noch bariumhältig ist, auch wenn er wiederholt mit heisser verdünnter Salzsäure gewaschen worden ist. Der Bariumgehalt betrug nahezu genau die Hälfte dessen, welcher von der Theorie für das neutrale Salz gefordert wird, so dass es den Anschein hat, die Parabenzoylbenzoesäure habe die Fähigkeit in ähnlicher Weise additionelle Verbindungen mit ihren neutralen Salzen zu bilden, wie dies von den Fettsäuren bekannt ist. Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass auch aus den Mutterlaugen, aus welchen das Bariumsalz auskrystallisirt war, durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure immer aschenhältige Niederschläge erhalten werden.

0·3488 Grm. getrockneter Substanz gaben 0·0788 Grm. schwefelsaures Barium.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$	Für $(C_{14}H_9O_3)_2Ba+2C_{14}H_{10}O_3$
Ba. 13·29	23·34	13·19

Isobenzyldiphenyl.

Diese Substanz ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als sein eben beschriebenes Isomere. Sie hat die Eigenschaft sich aus concentrirteren, namentlich heissen Lösungen als Öl abzuscheiden und ist dann selbst durch Berührung mit einem Krystall des Präparates nicht immer sofort zum Erstarren zu bringen. Nach längerer Zeit, oft erst nach Monaten ist eine schwache Krystallisation zu bemerken. Unter Einhaltung gewisser Bedingungen gelingt es aber jedesmal aus Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffes, krystallinische Ausscheidungen zu

erhalten. Man verfährt am besten in folgender Art. Der Kohlenwasserstoff wird in einer Quantität Weingeist aufgelöst, welche genügt um denselben bei einer Temperatur von etwa 60° in Lösung zu erhalten. Die alkoholische Flüssigkeit wird dann mit so viel Wasser verdünnt, dass sie sich zu trüben anfängt. Wenn man sie dann über Schwefelsäure im Exsiccator erkalten lässt, so ist nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit mit feinen Krystallnädelchen durchsetzt. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Quantitäten des Kohlenwasserstoffes. Zuweilen entstehen unter den beschriebenen Verhältnissen auch grössere, gut ausgebildete Nadeln, deren krystallographische Bestimmung ich Herrn Prof. v. Lang verdanke, der darüber folgende Angaben macht:

„Die Krystalle gehören ins monosymmetrische System, sie sind nadelförmig durch das Vorherrschen der Fläche (110) und (100). Ausserdem wurde nur noch die Fläche (001) beobachtet. Gemessen wurden die Winkel:

$110:\bar{1}\bar{1}0=37°\ 30'$
$110:001=71°\ 50'$ woraus
$a:b=3{\cdot}1015:1$
$ac=108°\ 10'$ folgt."

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 54°. Die im Haarröhrchen geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten, selbst nach langer Zeit nicht wieder.

Der Siedepunkt wurde bei 650^{mm} des Körting'schen Vacuummeters bei 283—287° beobachtet.

Aus Analyse und Dampfdichte berechnet sich die Molecularformel $C_{19}H_{16}$.

0·2298 Grm. Substanz gaben 0·7895 Gr. Kohlensäure und 0·1378 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C.....	93·69	93·45
H	6·66	6·55

I. 0·0938 Grm. Substanz gaben bei t=17° und $B=736{\cdot}2^{mm}$ V=10·1 C.C.

II. 0·1508 Grm. Substanz gaben bei t=14° und B=732·5^{mm} V=15·1 C.C.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{16}$
	I.	II.	
D—	8·03	8·59	8·44

Durch Einwirkung von Brom in Lösung von Chloroform erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung in der Kälte ein Substitutionsproduct, welches nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als Öl zurückbleibt; dieses scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab, hingegen wurden durch Salpetersäure ebenso wenig brauchbare Substanzen erzielt, wie bei der isomeren Paraverbindung. Auch ein Pikrinsäureadditionsproduct ist nicht darstellbar. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Isobenzyldiphenyl ähnlich wie sein Isomeres; jedoch ist die schliessliche Färbung nicht blauroth, sondern braunroth.

Oxydation des Isobenzyldiphenyls.

Lässt man den Kohlenwasserstoff lange Zeit, selbst drei Tage lang mit kochender Chromsäuremischung in Berührung, so ist bei der gebräuchlichen Concentration der letzteren eine Reduction der Chromsäure kaum zu bemerken; demgemäss ist die Kohlensäureentwicklung sehr gering und beinahe die ganze Menge des Kohlenwasserstoffes lässt sich von der erkalteten Flüssigkeit abheben.

Wendet man nur die Hälfte Wassers bei im Übrigen unveränderten Verhältnissen an, so wirken die Substanzen auf einander ein, die Kohlensäureentwicklung ist beträchtlich. Aus dem Rückstande gewinnt man, abgesehen von sehr geringen Quantitäten eines Öles nur einen Theil des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes, während ein Oxydationsproduct sich nicht bildet. Nur bei einer Operation trübte sich eine Ätzkalilösung, mit welcher der Rückstand extrahirt worden war, beim Ansäuern ein wenig. Zu keinem günstigeren Resultate führte die Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit freier Chromsäure in Eisessiglösung, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als bei höherer und bei variirten Concentrationen. Es wurde immer ein Theil des verwendeten Kohlenwasserstoffes vollkommen zu Kohlensäure und

Wasser verbrannt, während der Rest mit geringen Mengen öliger Producte verunreinigt, unverändert blieb. Dieses Verhalten bei der Oxydation macht es sehr wahrscheinlich, dass der von mir Isobenzyldiphenyl genannte Kohlenwasserstoff eine Orthoverbindung ist. Sollte es gelingen, diese Annahme direct experimentell nachzuweisen, so wäre der Name dem entsprechend abzuändern.

Isomer mit den beiden beschriebenen Benzyldiphenylen ist das von Kekulé und Franchimont entdeckte, bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Benzylenchlorid entstehende Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$.

2. Fluoren und Benzylchlorid.

Die beiden Substanzen wirken im Wasserbade bei Gegenwart von Zinkstaub nicht auf einander ein; erwärmt man hingegen über freiem Feuer, so tritt die Reaction ein unter Rothschliesslich Braunfärbung und Salzsäureentwicklung.

Um alles Fluoren, welches bei 305° siedet und das an der Umsetzung unbetheiligt geblieben ist, von der voraussichtlich viel höher siedenden neuen Verbindung zu trennen, wurde bis zur Thermometergrenze abdestillirt, dann die Vorlage gewechselt. Das zunächst übergehende Destillat erstarrt zum überwiegenden Theile, später gehen dicke, zähflüssige Schmieren über. Der krystallinische Theil wurde auf Thonplatten abgesaugt, zwischen Filtrirpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es fallen aus der erkalteten Lösung weisse Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 102° auch bei häufigerem Umkrystallisiren constant blieb.

Die Menge Fluoren, die mir zu Gebote stand, betrug nicht ganz 10 Grm., da überdies noch die Ausbeute eine sehr schlechte ist (ich erhielt kaum 0·5 Grm. des neuen Kohlenwasserstoffes), so konnte ich über die Eigenschaften und Verhalten desselben nichts weiter ermitteln, und gebe nur das Resultat der Analyse.

0·2365 Grm. Substanz gaben 0·8127 Grm. Kohlensäure und 0·1280 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

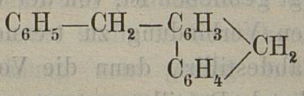
	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
C.....	93·71	93·75
H	6·01	6·25

Die nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren bestimmte Dampfdichte führte zu einer zu niederen Zahl, denn die Substanz hatte sich bei der Ausführung in Folge der hohen Temperatur theilweise zersetzt, was an der starken Schwärzung der Röhre ersichtlich war.

0·0648 Grm. Substanz gaben bei t=13° und B=748·0^{mm} V=7·7 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}$
D.....	7·03	8·8

Für das Benzyldiphenylenmetan oder Benzylfluoren ist mit Zugrundelegung der an ähnlichen Condensationsproducten gemachten Erfahrung, der Benzylrest $C_6H_5\ CH_2$ trete immer in den aromatischen Kern der Kohlenwasserstoffe und nicht in dessen Seitenkette ein, die Constitutionsformel



gerechtfertigt. Durch Oxydation wäre es vielleicht auch möglich, Verbindungen darzustellen, aus welchen die relative Stellung der Benzylgruppe im Moleküle des Fluorens zu erschliessen sein wird. Die Lösung dieser Frage dürfte aber erst dann in Aussicht stehen, wenn man eine Methode finden sollte, welche den Kohlenwasserstoff selbst leichter und in besserer Ausbeute liefern würde.

3. Phenanthren und Benzylchlorid.

Man geht ganz so vor, wie es bei dem vorhergehenden Kohlenwasserstoffe beschrieben ist. Der über der Thermometergrenze abdestillirende Antheil des Condensationsproductes besteht wieder aus einer leichter flüchtigen und krystallisirenden, der Menge nach untergeordneten Fraction und aus zur Untersuchung ganz unbrauchbaren sehr hochsiedenden Schmieren.

Erstere wird auf einer Thonplatte zur Entfernung öliger Beimengung liegen gelassen, gepresst und mit Alkohol extrahirt, wobei eine weisse krystallinische Verbindung, welche darin sehr schwer löslich ist, zurückbleibt, während Phenanthren und sonstige Verunreinigungen in Lösung gehen. Die Substanz wird dann aus Benzol, in welcher sie leichter löslich ist und woraus sie in Gestalt glänzender Nadeln erhalten wird, umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155—156°. Sie ist nachstehender Analyse zufolge das erwartete Benzylphenanthren $C_6H_5—CH_2—C_{14}H_9$.

0·2611 Grm. Substanz gaben 0·9012 Grm. Kohlensäure und 0·1406 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
C	94·13	94·03
H	5·98	5·97

Auch dieser Kohlenwasserstoff scheint bei Temperaturen, die über seinem Siedepunkt liegen, nicht unzersetzt zu bleiben, wenigstens weist hierauf die etwas zu klein gefundene Dichte bei bedeutender Schwärzung der Substanz im Apparate hin.

0·0687 Grm. Substanz gaben bei t=15° und B=742·5^{mm} V=7·0 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}$
D	8·30	9·27

Oxydation des Benzylphenanthrens.

3 Theile des Kohlenwasserstoffes wurden mit 5 Theilen Chromsäure in Eisessiglösung bis zur vollständigen Reduction erhitzt, und die Masse, nachdem der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt war in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein orangegelbes Pulver ab, welches gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften des Phenanthrenchinons zeigt, und auch die von Laubenheimer entdeckte Reaction gibt. Schmelzpunkt 201°.

Nachdem ein aus dem Benzylphenanthren zu erwartendes Oxydationsproduct $C_6H_5—CO—C_{14}H_7O_2$ genau dieselbe procen-

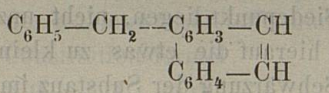
tische Zusammensetzung haben musste, wie das Phenanthrenchinon, wurde von dem vorliegenden Körper nur die Dampfdichte bestimmt, welche denselben ebenfalls als Phenanthrenchinon erkennen liess.

0·0928 Grm. Substanz gaben bei t=19° und B=747^{mm} V=11 C.C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$
D.....	7·25	7·20

Die wässerigen, von diesem Oxydationsproducte abfiltrirten Flüssigkeiten wurden mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdunsten einen geringen krystallinischen Rückstand, der zwischen Uhrgläsern in für Benzoesäure charakteristischen Formen sublimirte, und dessen Dämpfe zum Husten reizten. Das Sublimat hatte den Schmelzpunkt 120° und gab die bekannte Benzoesäurereaction mit Eisenchlorid.

Das Benzylphenanthren, welchem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel



zukömmt, zerfällt also bei Behandlung mit Chromsäure in jene Atomgruppen, aus welchen es entstanden ist, wobei letztere zu Phenanthrenchinon, respective Benzoesäure oxydirt werden.

4. Stilben und Benzylchlorid.

Stilben liefert unter den beschriebenen Bedingungen keinen festen Kohlenwasserstoff durch Substitution der Gruppe $C_6H_5—CH_2—$, sondern nur dicke Öle. Von krystallisirten Substanzen konnte nur eine Quantität Anthracen isolirt werden, welche aber jedenfalls viel bedeutender war, als sich nach Zaleski's [1] Beobachtung bei der Darstellung des Diphenylmethans zu bilden scheint und auch viel beträchtlicher als ich selbst bei den Condensationen von Diphenyl und Benzylchlorid gefunden habe. Dies gestattet vielleicht den Schluss, das Stilben sei an der Entstehung von Anthracen in diesem Falle mitbetheiligt.

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. VI, pag. 810.

Das Anthracen wurde an seinem Schmelzpunkt 211° und an der Alizarinbildung erkannt, überdies durch Analyse und Dampfdichte identificirt.

0·1836 Grm. Substanz gaben 0·6336 Grm. Kohlensäure und 0·0960 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C.....	94·12	94·38
H	5·81	5·62

0·0849 Grm. Substanz gaben bei t=17·5° und B=747·5^{mm} V=11·8.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
D.....	6·23	6·16

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.

IV. Verhalten von Hydrochinon gegen doppelt kohlensaures Kali.

Von **C. Senhofer** und **F. Sarlay.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Zur Zeit des Erscheinens der früheren drei Abhandlungen war kein anderer Weg zur Synthese der Oxysalicylsäure bekannt als die Einführung einer Hydroxylgruppe in Salicylsäure. Nachdem hiebei schon die Darstellung und Reinigung der Zwischenproducte ziemlich umständlich und meist mit grossem Materialverlust verbunden ist, so schien es trotz der ausserordentlich leichten Beschaffung der Salicylsäure nicht unlohnend, den Aufbau der Oxysalicylsäure durch Einführung einer Carboxylgruppe in das Hydrochinon zu versuchen, da ja auch das Hydrochinon nach der bewährten Darstellungsmethode von Nietzki leicht in grösseren Quantitäten zu beschaffen ist, vor Allem aber, weil nach der herrschenden Theorie bei der angedeuteten Darstellungsmethode die Bildung mehrerer isomerer Dioxybenzoesäuren nicht anzunehmen ist und leichter ein reines Präparat zu erwarten stand.

Während wir noch mit den Vorversuchen zur Durchführung der Reaction beschäftigt waren, hat Hantzsch (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 22, S. 460) Oxysalicylsäure aus Paraoxyphenetol durch das Zwischenglied des Äthylparaoxysalicylaldehyds dargestellt. Wenn wir dieselben doch noch fortsetzten, so lag der Grund zum Theile darin, dass wir eine directe Synthese anstrebten, zum Theile aber darin, dass die Möglichkeit geboten

schien, eine bessere Ausbeute an Oxysalicylsäure zu erhalten, als sich bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden ergab. Hantzsch erhält zwar 40 — 45 Procent der theoretischen Ausbeute an Äthylparaoxysalicylaldehyd und führt diesen in die entsprechende Säure über. Das Ausgangsmaterial ist aber ziemlich langwierig zu beschaffen und entzieht sich, sofern es nicht in die Reaction eintritt, durch Verharzung der abermaligen Benützung.

Durch das Verhalten des Resorcins, des Orcins und der Pyrogallussäure gegen kohlensaures Ammon schien uns der Weg vorgezeichnet, auch Hydrochinon in Oxysalicylsäure überzuführen.

In einer Reihe von Vorversuchen konnten wir aber nur constatiren, dass durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Hydrochinon bei den verschiedensten Temparaturen entweder gar keine Säure oder eine so geringe Menge einer solchen sich bildet, dass selbst die Reinigung und der Nachweis der qualitativen Eigenschaften kaum thunlich erschien. Günstiger war das Ergebniss, als wir an Stelle des kohlensauren Ammons doppelt kohlensaures Kali zur Reaction verwendeten. Wir blieben nach mehreren Abänderungsversuchen dabei stehen, auf 1 Theil Hydrochinon die vierfache Menge doppelt kohlensauren Kalis und gleich viel Wasser einwirken zu lassen, und zwar unter denselben Modalitäten, wie solche für die Bildung der Paraorsellinsäure in diesen Berichten Bd. LXXXI, Abth. II, März-Heft, angegeben sind. Beim Öffnen des Digestors ist ein nicht sehr bedeutender Druck zu bemerken, der Inhalt desselben ist röthlich, dunkelt aber an der Luft sehr rasch nach, mitunter kam es vor, dass die Färbung dabei eine intensiv dunkelblaue wurde.

Um diese Zersetzung hintanzuhalten, trennt man die Flüssigkeit von dem auskrystallisirten doppelt kohlensauren Kali möglichst rasch und wäscht das letztere mit ausgekochtem warmen Wasser bis zum Farbloswerden. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Erkalten sogleich mit Äther erschöpft, hierauf mit Schwefelsäure stark angesäuert und abermals mit Äther behandelt. Der erste ätherische Auszug liefert beim Abdestilliren eine bedeutende Menge einer braunen krystallinischen Substanz, die sich als unverändertes Hydrochinon erwies und durch öfteres

Umkrystallisiren aus Wasser, das etwas schweflige Säure enthält, genügend rein zur Wiederholung der Reaction erhalten werden kann.

Der Ätherauszug, der durch Behandlung der angesäuerten wässerigen Lösung erhalten worden war, hinterlässt beim Destilliren eine fast schwarze Masse, welche sich zwar aus Wasser in wohl ausgebildeten Krystallen ausscheidet, aber auch bei Behandlung mit Thierkohle und bei oftmaligem Umkrystallisiren ganz dunkel bleibt. Erst eine wiederholte Behandlung der von neuem im Wasser aufgenommenen Substanz mit neutralem, essigsauren Bleioxyd, wobei das erstemal ein in minimaler Menge gebildeter Niederschlag durch das Filter entfernt wurde und die jedesmalige Ausscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, liefert eine ziemlich hellgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der fast farblose, harte Krystallnadeln sich abscheiden.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für Dioxybenzoesäure	Gefunden I	II
C.....54·54	54·49	54·47
H .... 3·90	4·24	4·21

Die Verbindung war demnach eine Dioxybenzoesäure. Die qualitative Prüfung ihrer Eigenschaften liess sie entschieden als Oxysalicylsäure erkennen.

Die Substanz schmilzt bei 197°, die wässerige Lösung derselben gibt mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung, mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, welche oft erst nach wochenlangem Stehen verblasste. Diese blaue Farbenreaction geht auf Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali in eine violette, auf weiteren Zusatz in eine rothe über. Mit Silber- und Kupferoxyd in alkalischer Lösung bringt die Säure Reductionen hervor. In Äther, Alkohol und warmen Wasser löst sich die Verbindung leicht, etwas weniger in kaltem, sowie in sehr verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure. Beim Destilliren der Säure mit Bimsstein entsteht wieder Hydrochinon vom Schmelzpunkte 169°, das durch essigsaures Bleioxyd keinen Gehalt an Brenzcatechin erkennen lässt.

Die Ausbeute an Oxysalicylsäure war bei den einzelnen Darstellungen eine ziemlich schwankende. In der Mehrzahl der Fälle betrug sie circa 10 Procent des zur Reaction verwendeten Hydrochinons, stieg aber auch manchmal, ohne dass die Ursache ermittelt werden konnte, auf 20—25 Procent.

Wir versuchten zuerst durch Erhöhung des Druckes eine vermehrte Säurebildung zu bewirken, indem wir saures schwefelsaures Kali dem doppelt kohlensaurem Kali zusetzten; jedoch ohne Erfolg. Ausgehend von der Ansicht, dass vielleicht die leichte Veränderlichkeit des Hydrochinons in alkalischer Lösung durch Oxydation die Ursache der meist geringen Ausbeute sei, suchten wir diese durch Zugabe von Reductionsmitteln zu vermehren. So wurden Schwefelammonium, arsenige Säure, Zinnfolie, Zinnchlorür und schwefligsaures Kali der Beschickung des Digestors beigegeben.

Alle Reductionsmittel hatten die Wirkung, dass sowohl die gebildete Oxysalicylsäure als das unveränderte Hydrochinon aus den Ätherauszügen weniger gefärbt zurückblieb. Bei der Verwendung von Zinnchlorür war die Oxysalicylsäure schon nach einmaligen Umkrystalliren aus Wasser analysenrein.

In Bezug auf die Ausbeute bewährte sich der Zusatz von schwefligsaurem Kali am besten, da hiebei durchschnittlich 20—25, in einzelnen Fällen auch 30 Procent Säure sich bildeten, während das Hydrochinon, das nicht in die Reaction eingetreten war, fast quantitativ wieder erhalten wurde und ohne weitere Reinigung zur neuen Beschickung des Digestors verwendet werden konnte. Um die Säure farblos zu erhalten, schien es uns bequemer und vortheilhafter, das Rohproduct nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gemengt, im Extractionsapparate mit Toluol zu behandeln. Die Lösung erfolgt langsam, die ersten Ausscheidungen werden aber fast vollkommen farblos, für die späteren genügt eine einzige Behandlung der wässerigen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und nachträgliche Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff zur Erzielung eines reinen Präparates.

Durch die soeben angeführten Versuche hatten wir uns eine grössere Menge Oxysalicylsäure dargestellt, und da unseres Wissens nur zwei Salze derselben dem äusseren Ansehen nach

beschrieben sind, verwendeten wir einen Theil derselben zur Darstellung einiger Salze und geben im Nachfolgenden die wichtigsten Eigenschaften und Zusammensetzung derselben:

Kupfersalz. Dargestellt durch Versetzen der wässerigen Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Kupfervitriol bei mässiger Wärme. Beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln aus, die meist concentrisch gruppirt erscheinen. Diese wurden abfiltrirt und aus warmen Wasser umkrystallisirt.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:

$$C_{14}H_{10}O_8Cu + 4^1/_2H_2O,$$

im Wasserbade entweichen $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser:

	$C_{14}H_{10}O_8Cu+4^1/_2H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	15·99	15·88

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}O_8Cu+^1/_2H_2O$	Gefunden
C	44·40	44·68
H	2·90	3·16
Cu	16·75	16·96

Bleisalz. Erhalten durch Kochen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung der Oxysalicylsäure mit geschlämmten kohlensauren Bleioxyd. Das Salz krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in verworrenen Aggregaten von feinen wohlausgebildeten Nadeln aus, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab so getrocknet bei der Analyse:

	$C_{14}H_{10}O_8Pb+2H_2O$	Gefunden
C	31·64	31·54
H	2·26	2·43
Pb	38·98	38·87

Bei 150° getrocknet, entweicht das Krystallwasser:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6·56	6·24

Natronsalz. Dargestellt durch vorsichtiges Neutralisiren der freien Säure mit Ätznatron. Es scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in grossen flachen Prismen aus.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel:

$$C_7H_5NaO_4 + 5^1/_2H_2O,$$

5 Mol. Krystallwasser verliert es bei 100°

	Berechnet	Gefunden
$5\,H_2O$	32·73	32·49

Bei 100° getrocknet, gab es analysirt:

	$C_7H_5O_4Na + ^1/_2H_2O$	Gefunden
C	45·41	45·27
H	3·24	3·36
Na	12·43	12·66

Die Verbindung verwittert sehr leicht an der Luft. Nach mehrwöchentlichem Liegen entsprach sie der Formel:

$$C_7H_5O_4Na + 2^1/_2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
$2\,H_2O$	16·29	16·39

Kalksalz. Dieses wurde erhalten durch Übersättigen von kohlensaurem Kalk mit freier Säure und Fortnehmen des Säureüberschusses durch wiederholte Behandlung mit Äther. Beim Einengen der wässerigen Lösung im Vacuum scheidet sich das Salz in grossen, wohlausgebildeten Prismen aus. Concentrirt man die Lösung auf dem Wasserbade genügend, so erhält man die Verbinduug in feinen glänzenden Nadeln. In beiden Fällen verwittert das Salz sehr leicht.

Bei 160° getrocknet, gab es:

	$C_{14}H_{10}O_8Ca$	Gefunden
Ca	11·56	11·61

Die lufttrockene Substanz verlor, wie oben getrocknet, 26·00 Procent Krystallwasser. Am nächsten entspricht diesem

Verlust ein Krystallwassergehalt von 7 Mol., da der Formel

$$C_{14}H_{10}O_8Ca + 7\,H_2O$$

26.69 Procent entsprechen. Die Eigenschaft des Salzes, sehr leicht zu verwittern, mag die Differenz genügend erklären.

Kalisalz. Dargestellt wie das Natronsalz, krystallisirt im Vacuum in grossen, gut ausgebildeten Prismen aus, welche im Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind. An der Luft verwittern sie nicht.

Das bei 160° getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_7H_5O_4K$	Gefunden
K.....	20·31	20·27

Das lufttrockene Salz verlor bei 160°:

	$C_7H_5O_4K+H_2O$	Gefunden
H_2O.....	8·57	8·65

Den Rest der Oxysalicylsäure, der uns noch zur Verfügung stand, verwendeten wir, um die Darstellung eines Sulfosubstitutionsproductes zu versuchen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Oxysalicylsäure in der Wärme leicht gelöst, bei Behandlung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Äther, geht die Säure jedoch unverändert in den letzteren über. Verwendet man an Stelle der gewöhnlichen Schwefelsäure Vitriolöl, so wird zwar ein Theil der Säure in Äther unlöslich, die weitaus überwiegende Menge bleibt wiederum unverändert. Setzt man aber zur Lösung von 1 Theil Oxysalicylsäure in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure 1 Theil Phosphorsäureanhydrid zu, erwärmt durch längere Zeit auf 130° und verdünnt hierauf nach dem Erkalten mit Wasser, so nimmt Äther nur noch geringe Mengen von Oxysalicylsäure auf und die wässerige Flüssigkeit enthält neben Schwefel- und Phosphorsäure eine Sulfooxysalicylsäure.

Zur Trennung wurde diese saure Lösung in der Kälte so lange mit geschlämmten kohlensauren Baryt versetzt, bis die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hatte, hierauf zum Kochen erhitzt und rasch filtrirt. Der Filterrückstand wurde nochmals mit kochendem Wasser ausgelaugt.

Beim Einengen der vereinigten Filtrate scheidet sich ein Barytsalz aus, das mit freiem Auge kaum als krystallinisch zu erkennen ist, unter dem Mikroskope aber aus gut ausgebildeten Krystallblättchen besteht. Da diese Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit (ausgeschieden löst sie sich nicht mehr in der Wassermenge, in der sie früher gelöst war) in Wasser nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, wurde sie in einer geringen Menge warmer, sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirte hiebei ein saures Barytsalz in feinen, harten Nadeln aus, welche häufig gekrümmt erscheinen, und durch Umkrystallisiren aus Wasser von den anhaftenden Chlorverbindungen befreit werden mussten. Dieses Umkrystallisiren bietet einige Schwierigkeiten, da das saure Salz durch heisses Wasser zum Theile in die schwerer lösliche neutrale Verbindung und freie Säure zerlegt wird. Am besten konnte es noch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Krystallnadeln in einem Kolben mit wenig heissem Wasser kurze Zeit schüttelte und hierauf rasch filtrirte. Solange beim Erkalten des Filtrates eine deutlich krystallinische Ausscheidung erfolgt, kann die Behandlung des Filterrückstandes mit heissem Wasser fortgesetzt werden. Den ungelösten Rest, das rückgebildete neutrale Barytsalz, verwandelt man zum Schluss durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure wieder in das saure Salz.

Die ausgeschiedenen Krystallnadeln sind hart und glänzend, ihre Lösung im Wasser reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt.

Die Verbindung wurde, bei 130° getrocknet, analysirt:

$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba+H_2O$	Gefunden
C.....27·05	27·13
H .... 1·93	2·12
Ba....22·06	21·86
S.....10·31	10·09

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130° getrocknet:

$C_{14}H_{10}S_2O_{14}Ba+8^1/_2H_2O$	Gefunden
$7^1/_2\ H_2O$.....17·86	17·62

Sie ist demnach das saure Barytsalz einer Sulfooxysalicylsäure, das bei 130° noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhält.

Das neutrale Barytsalz kann aus der vorigen Verbindung dadurch dargestellt werden, dass man die wässerige Lösung derselben bei Siedhitze vorsichtig so lange mit frisch gefällten, kohlensaurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt und die hiebei sich bildende Ausscheidung, welche aus mikroskopischen vierseitigen Krystallblättchen besteht, am Filter sammelt und auswäscht.

Das bei 130° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Ba+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C.....22·22	22·43
H .... 1·32	1·42
Ba....36·24	36·06

Die lufttrockene Substanz verlor bei 130°:

$C_7H_4SO_7Ba+2H_2O$	Gefunden
$1\frac{1}{2}\ H_2O$.....6·67	6·85

Bleisalz. Erwärmt man eines der obigen Barytsalze mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure, dass diese ausreicht um allen Baryt zu binden und erhitzt nachträglich unter Zugabe eines Überschusses von kohlensaurem Blei, so scheidet sich beim Erkalten aus dem Filtrate ein undeutlich krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskope aus kurzen Säulen besteht und der Formel $C_7H_4SO_7Pb+2\ H_2O$ entspricht. In kaltem wie in warmem Wasser ist es schwer löslich.

Lufttrocken verlor das Salz bei 130°:

$C_7H_4SO_7Pb+2H_2O$	Gefunden
H_2O.....3·79	4·07

Die bei 130° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse:

$C_7H_4SO_7Pb+H_2O$	Gefunden
C.....18·38	18·11
H .... 1·31	1·46
Pb....45·30	45·62

Kalisalz. Zersetzt man die wässerige Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und engt das mit Ätzkali neutralisirte

Filtrat ein, so scheiden sich beim Erkalten kleine vierseitige Prismen aus, welche luftbeständig sind und sich in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösen.

Die Verbindung entspricht der Formel: $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$.

Das bei 150° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_7H_4SO_7K_2$	Gefunden
C	27·10	27·32
H	1·29	1·49
K	25·16	24·92

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 150°:

	$C_7H_4SO_7K_2+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·49	5·58

Wir haben versucht, die freie Säure der besprochenen Salze durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff darzustellen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen farblose oder schwach gelb gefärbte Krystallnadeln, welche aber immer, selbst wenn das Einengen im Vacuum über Schwefelsäure erfolgt war, einen kleinen Gehalt an Schwefelsäure nachweisen liessen. Offenbar stammt diese Verunreinigung von einer theilweisen Zersetzung der freien Säure her und wir mussten von einer Analyse derselben absehen. Sobald wir uns eine grössere Menge des Kalisalzes dieser Säure dargestellt haben, wollen wir versuchen, ob es nicht gelingt, die Sulfogruppe durch schmelzendes Kali oder Natron durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, um dabei zu einer Trioxycarbonsäure, oder wenn gleichzeitig die Carboxylgruppe ausgelöst wird, zu einem Trihydroxylbenzol zu gelangen.

Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.)

V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon.

Von C. Brunner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

Die günstigen Erfolge, welche bei Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Orcin erzielt wurden, liessen erwarten, dass auch das mit dem Orcin isomere Toluhydrochinon bei gleicher Behandlung ebenfalls eine Carbonsäure liefere.

Einige Versuche, bei denen die zur Darstellung der Paraorsellinsäure aus Orcin (C. Senhofer und C. Brunner LXXXI. Bd. der Sitzb. der k. Akademie der Wissensch., II. Abth., März-Heft, Jahrg. 1880, Monatsh. f. Chemie I. Bd. S. 236) angegebenen Verhältnisse auch beim Toluhydrochinon genau eingehalten wurden, gaben jedoch kein befriedigendes Resultat, da die Menge der gebildeten Säure weit hinter den Erwartungen zurückblieb, zu denen die Ergiebigkeit dieser Methode bei anderen Phenolen berechtigte.

Zu besserem Erfolge führte die Anwendung von doppelt kohlensaurem Kali, wiewohl auch hiebei die erhaltene Säure wenig rein, die Ausbeute schwankend und ziemlich gering war. Erst durch Zugabe von schwefligsaurem Kali war es möglich, ein reines Product und eine so erspriessliche Ausbeute zu erhalten, dass eine erfolgreiche Untersuchung der gebildeten Säure ausgeführt werden konnte.

Nachdem so durch Vorversuche die möglichst günstigen Bedingungen ermittelt worden waren, wurde eine grössere Menge Toluhydrochinon, das nach der von Nietzki gegebenen Vorschrift (Berl. Chem. Ber. 1878, S. 1103) aus Orthotoluidin dargestellt und gereinigt war, zur Reaction verwendet.

40 Grm. dieser Verbindung wurden mit 130 Grm. Kaliumbicarbonat, 110 CC. Wasser und 40 CC. einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali in einem Digestor eingeschlossen und in einem Bad von Terpentinöl 36 Stunden hindurch erhitzt.

Der Inhalt des Digestors, der nach der Reaction braun gefärbt und von zahlreichen Krystallen durchsetzt war, gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sogleich eine krystallinische Ausscheidung der neu gebildeten Säure. Da bei den Vorversuchen es sich ergeben hatte, dass die entstandene Säure nur zum Theil sich ausscheidet, war es nothwendig, die saure Flüssigkeit sammt der krystallinischen Ausscheidung mehrmals mit Äther auszuschütteln, der sowohl die Säure als auch das noch unangegriffene Toluhydrochinon aufnahm. Bei nachheriger Behandlung des Äthers mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ging die Säure als Ammonsalz in die wässerige Lösung über, während beim Abdestilliren des Äthers Toluhydrochinon zurückblieb. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess nach dem Abdestilliren die Säure in braun gefärbten krystallinischen Krusten. Die Ausbeute der so dargestellten Substanz betrug durchschnittlich 40—45 Percent des angewendeten Toluhydrochinons.

Zur Reinigung wurde die Säure in heissem Wasser gelöst und von unwesentlichen Ausscheidungen abfiltrirt. Nach dem Erkalten waren scheinbar zweierlei Substanzen auskrystallisirt. Man konnte neben braun gefärbten schlecht ausgebildeten Krystallen deutlich kleine, fast weisse Prismen wahrnehmen. Viele Versuche, dieselben durch systematisches Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln von einander zu trennen, blieben erfolglos. Mechanisches Aussuchen und Umkrystallisiren der gesonderten Partien führte endlich zur Überzeugung, dass beide Formen in einander übergehen. Es findet dies darin seine Erklärung, dass die Verbindung je nach obwaltenden Umständen das einmal mit, das anderemal ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Um die im Übrigen reine Substanz, der hartnäckig eine gelbbraune Färbung anhaftet, möglichst zu entfärben, ist es am

besten, die heisse Lösung derselben theilweise mit geschlämmtem kohlensauren Blei zu neutralisiren und das zugesetzte Blei wieder mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung scheidet beim Erkalten schwach gefärbte Krystallmassen aus, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in besonders deutlich ausgebildeten Krystallindividuen erhalten wurden.

Sie bestehen unter dem Mikroskope betrachtet aus quergestreiften Blättchen von schief rhombischem Habitus, die sich in Zwillingskrystallen sternförmig anordnen.

Die bei 100° getrocknete Substanz zeigt bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	56·73	56·92	56·98	56·85	57·33
H	4·78	4·96	4·39	5·01	4·81

diese Zahlen entsprechen einer Verbindung der Formel $C_8H_8O_4$, welche C = 57·14, H = 4·76 Percent verlangt.

Die unter I und II angeführten Zahlen beziehen sich auf Substanzen, welche aus verdünntem Alkohol auskrystallisirt worden waren. Sie hatten bei 100° nichts an Gewicht verloren; die Ausscheidung war demnach ohne Aufnahme von Krystallwasser erfolgt. Die unter III angegebenen Zahlen wurden erhalten bei der Analyse der Säure, die direct aus einer wässerigen Lösung des Ammonsalzes durch Salzsäure gefällt wurde. Sie stellt so ein weisses, krystallinisches Pulver dar, das lufttrocken bei 100° 4·80 Percent Wasser verlor. Aus der Formel $C_8H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$ berechnen sich 5·09 Percent. Die letzten Analysen entstammten einer Säure, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt worden war. Bei Krystallisationen der letzteren Art führen Krystallwasserbestimmungen häufig zu einem verschiedenen Resultate und zwar schwanken sie zwischen 2·20 und 4·00 Percent, da diese gefundenen Zahlen sich mit der früher gegebenen Formel nicht gut in Einklang bringen lassen und ein Verwittern der Krystalle nicht nachgewiesen werden konnte, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die Substanz zum Theil mit, zum Theil ohne Krystallwasser sich ausscheidet.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Theil Säure löst sich erst in 1366 Theilen Wasser von 8·2° C. In

heissem Wasser ist sie leichter löslich, Alkohol und Äther nehmen sie kalt wie warm reichlich auf. Ihre wässerige Lösung zeigt folgende qualitative Reactionen:

Eisenchlorid gibt eine lasurblaue Farbenreaction, die bei längerem Stehen oder auf Zugabe von mehr Eisenchlorid schön grün wird.

Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst nach längerer Zeit, neutrale Silberlösung dagegen schon in der Kälte schnell reducirt.

Essigsaures Blei gibt anfangs kaum eine Trübung, später aber entsteht eine Ausscheidung von kleinen, weissen Krystallen. Basisch essigsaures Blei erzeugt einen reichlichen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels auflöst. Beim Kochen wird die Lösung roth gefärbt. Die Substanz schmilzt bei 206 bis 210° C. unter gleichzeitiger Abgabe von Kohlensäure. Beim allmäligen Erhitzen lässt sich aber schon von 185° an Kohlensäureabspaltung nachweisen.

Die durch obige Analysen bestimmte Zusammensetzung der Säure wurde noch weiters durch die Untersuchung folgender Verbindungen bestätigt:

Barytsalz. Dasselbe bildet sich, wenn man die Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit frisch gefälltem, kohlensauren Baryt längere Zeit digerirt. Zur vollständigen Lösung des gebildeten Barytsalzes gibt man kochendes Wasser zu, filtrirt hierauf und engt das Filtrat bei gelinder Wärme ein. Die aus feinen prismatischen Nadeln bestehende krystallinische Ausscheidung gab bei 100° getrocknet analysirt:

	$(C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O$	Gefunden
C	37·87	38·05
H	3·55	3·61
Ba	27·02	26·71.

Bei 100° hatte keine Gewichtsabnahme stattgefunden. Bei 130° verlor das Salz 3·62 Percent Wasser. Für 1 Mol. Wasser berechnen sich aus der Formel $C_{16}H_{14}O_8Ba + 2H_2O$ 3·55 Percent.

Kalksalz. Auf gleiche Weise wie das Barytsalz aus kohlensaurem Kalk erhalten. Es zeigt unter dem Mikroskope lange,

platte Prismen, die sich häufig kreuzen und zu kugelförmigen Aggregaten aneinander lagern.

Das lufttrockene Salz erlitt bei 100° keine Gewichtsabnahme und gab bei der Analyse:

	$C_{16}H_{14}O_8Ca + 2H_2O$	Gefunden
C	46·83	47·09
H	4·39	4·40
Ca	9·76	9·77

Oberhalb 100° verliert das Salz langsam aber constant an Gewicht, während die gleichzeitige Bräunung eine tiefer gehende Zersetzung andeutet.

Bleisalz. Wird eine warme Lösung der freien Säure in verdünntem Alkohol mit essigsaurem Blei versetzt, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Er stellt eine weiche, krystallinische Masse dar, die unter dem Mikroskope vollkommen dem Barytsalze glich.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° nichts an Gewicht und gab bei der Analyse:

	$C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$	Gefunden
C	33·28	33·04
H	3·12	3·07
Pb	35·87	—

Beim Erhitzen auf 140° verlor das bei 100° getrocknete Salz 6·55 Percent Wasser. Die Formel $C_{16}H_{14}O_8Pb + 2H_2O$ verlangt 6·24 Percent Krystallwasser. Das so getrocknete Salz gab:

	$C_{16}H_{14}O_8Pb$	Gefunden
Pb	38·26	38·51

Kalisalz. Es schied sich als ein weisser Niederschlag beim Zusammenbringen von alkoholischer Kalilauge mit einer ätherischen Lösung von überschüssiger freier Säure aus. Derselbe musste rasch abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden, da er sich an der Luft sehr bald bräunte.

So dargestellt ist das Salz hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich aber nicht zerfliesslich, in Alkohol gleichfalls löslich.

Bei 100° getrocknet gab es:

	$C_8H_7O_4K$	Gefunden
C	46·60	46·71
H	3·40	3·61
K	18·93	18·59

Über 100° erhitzt, bräunt sich das Salz stark und schmilzt endlich bei 210—215° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Natronsalz. Aus der freien Säure durch Neutralisiren mit Ätznatron dargestellt. Es erhärtet nach dem Einengen der Lösung im Vacuum zu einer strahlig krystallinischen Masse, die aus kugelförmigen Aggregaten spitzer Nadeln besteht.

Die beschriebenen Salze sind im Allgemeinen in ihren wässerigen Lösungen leicht zersetzlich und geben wie die freie Säure mit Eisenchlorid eine blaue Farbenreaction.

Besser charakterisirt und beständiger als die Salze ist der Äthyläther der Säure.

Äthyläther. Zur Darstellung wird die bei 100° getrocknete freie Säure mit der vierfachen berechneten Menge absoluten Alkohols übergossen und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade am Rückflusskühler 20 Stunden hindurch erhitzt. Aus der beim Erkalten syrupdicken Flüssigkeit scheidet sich nach dem Neutralisiren mit Sodalösung der gebildete Ester in Form öliger Tropfen aus. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand aus heissem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugegeben worden waren, umkrystallisirt. Der Ester scheidet sich hiebei in weichen, verfilzten Nadeln aus, die kein Krystallwasser enthielten. Sie gaben bei 100° getrocknet und analysirt:

	$C_{10}H_{12}O_4$	Gefunden
C	61·22	61·07
H	6·12	6·08

Die Substanz ist im kalten Wasser kaum, im warmen schwer, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich. Mehrmals aus Benzol

umkrystallisirt und gepresst, dann aus der Lösung in Alkohol mit Wasser gefällt, zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 97—98°.

Durch die angeführten Analysen dürfte die Zusammensetzung der besprochenen Säure genügend festgestellt sein.

Sie ist isomer mit der Homoprotocatechusäure, der Orsellinsäure und Paraorsellinsäure. Von den zwei ersteren unterscheidet sie sich durch ihre Schwerlöslichkeit, durch den höheren Schmelzpunkt und die Eisenreaction, von der letzteren gleichfalls durch den höheren Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Silberlösungen. Da ausser den drei erwähnten Säuren keine Verbindung gleicher Zusammensetzung bekannt ist, so liegt in der untersuchten Substanz eine neue Säure vor.

Aus der Analogie des Toluhydrochinons mit dem Hydrochinon konnten von dieser Säure ähnliche Eigenschaften erwartet werden, wie sie der Oxysalicylsäure zukommen.

Unter Berücksichtigung dieser Beziehungen schlage ich für diese Verbindung den Namen Homooxysalicylsäure vor.

Wegen ihrer Abstammung vom Toluhydrochinon war es möglich, dass die Homooxysalicylsäure durch oxydirende Mittel ebenfalls eine chinonartige Verbindung liefere.

Um dies zu prüfen, wurde das Natronsalz in der Kälte mit sehr verdünnten Lösungen von Ferridcyankalium, übermangansaurem und saurem chromsauren Kali sowohl in neutralen als auch durch Essigsäure angesäuerten Lösungen behandelt.

Nach längerer Einwirkung gaben die angesäuerten Proben an Äther beim Ausschütteln eine Substanz ab, die nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung sich zum Theil als unzersetzte Homooxysalicylsäure erwies, theils aus einer schmierigen, unkrystallisirbaren Masse bestand. Es war nicht möglich dieselbe in genügender Reinheit zu erhalten, um sie näher charakterisiren zu können.

Erhitzt man Homooxysalicylsäure für sich unter allmäliger Steigerung der Temperatur, so spaltet sich, wie bereits oben erwähnt wurde, bei 210—220° reichlich Kohlensäure ab, während andererseits eine Substanz zurückbleibt, die sich bis auf wenige Flocken in Äther vollständig auflöst. Die ätherische Lösung wurde, um noch geringe Mengen unzersetzter Säure zu entfernen,

mit kohlensaurem Ammon geschüttelt, dann abdestillirt. Der Rückstand zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Xylol die qualitativen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Toluhydrochinons:

	$C_7H_8O_2$	Gefunden
C.....	67·74	67·38
H.....	6·45	6·52

Die vom Äther ungelöst zurückgebliebenen Flocken lösten sich in Kalilauge mit grüner Farbe und konnten mit Salzsäure wieder gefällt werden.

Die geringe Menge des hier gebildeten Körpers dürfte ein Condensationsproduct sein, wie ein solches reichlicher durch Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure erhalten wurde.

Wird nämlich Homooxysalicylsäure mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, so löst sich dieselbe mit schön grüner Farbe auf. Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Säure wieder heraus. Erst wenn die Temperatur 100° erreicht hat, zeigen Proben nach dem Verdünnen mit Wasser wenige rothe Flocken eines unlöslichen Körpers, dessen Menge bei Steigerung der Temperatur auf 120 bis 130° bedeutend zunimmt, während zugleich auch das Auftreten von schwefliger Säure und von Kohlensäure eine tiefere Zersetzung verräth.

Erhält man diese Temperatur 4 bis 5 Stunden hindurch und trägt nach dem Erkalten die Masse in Wasser ein, so scheiden sich reichlich schön rothe Flocken aus, die zunächst durch decantiren, dann am Filter gewaschen wurden. Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelrothes Pulver, das von den meisten Lösungsmitteln nur spärlich aufgenommen wurde. Wird dasselbe mehrmals mit Aceton digerirt, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit anfangs eine intensiv rothe Färbung, während die späteren Filtrate wenig gefärbt erscheinen.

Der in Aceton ungelöste Körper wurde in warmer Kalilauge aufgenommen, filtrirt und im Filtrate durch Salzsäure wieder herausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 130° gab er bei der Analyse:

	I.	II.
C.....	63·93	63·84
H.....	4·03	4·22

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_{12}O_6$, welche einem zweifach methylirten Tetraoxyantrachinon zukommt, und welche 64·00 Percent Kohlenstoff und 4·00 Percent Wasserstoff verlangt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer, in Aceton und Eisessig besonders in der Wärme etwas besser löslich. Wolle und Seide wird von ihr beim Kochen mit Wasser blass violett gefärbt. In Kalilauge löst sich der Farbstoff in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe, Säuren fällen ihn aus diesen Lösungen unverändert wieder heraus. Im Kohlensäurestrom erhitzt sublimirt der Körper in schön carminrothen Nadeln, die unter dem Mikroskope platte Prismen darstellen und über 300° schmelzen.

Zur Prüfung ob die besprochene Verbindung wirklich ein durch Condensation aus der Homooxysalicylsäure entstandenes Anthracenderivat ist, wurde sie der Reduction mit Zinkstaub unterworfen. Es war dabei eine feste Substanz sublimirt, die ihrer Entstehung gemäss ein Kohlenwasserstoff und am ehesten ein Dimethylanthracen sein dürfte. Die Ausbeute war zu gering, als dass eine Elementaranalyse hätte ausgeführt werden können. Es musste daher vorläufig die Ermittlung der Zusammensetzung desselben unterbleiben und es können im Folgenden nur einige qualitative Eigenschaften angeführt werden. Die Verbindung ist in heissem Eisessig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten aus demselben fast quantitativ aus.

Aus einer heiss concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich in schwach gelb gefärbten Krystallen aus, die unter dem Mikroskope flache, stumpf zugespitzte Prismen darstellen.

Mehrmals mit Eisessig und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und gepresst zeigten diese einen Schmelzpunkt von 242° C.

Die Auszüge, welche, wie früher erwähnt, bei Behandlung des rohen Farbstoffes mit Aceton erhalten worden waren, hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine roth gefärbte Substanz, die der Hauptmasse nach aus dem in Aceton schwerlöslichen Körper bestand. Dass daneben aber noch eine

zweite Substanz zugegen ist, erkennt man beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, indem hiebei neben den früher beschriebenen rothen flachen Prismen noch lange, gut ausgebildete, gelbgrüne Nadeln sublimirten, welch letztere sich in Kalilauge mit gelbrother Farbe lösen und daraus durch Salzsäure nicht mehr ausgeschieden werden.

Ich bin soeben damit beschäftigt, mir neue Menge von Homooxysalicylsäure darzustellen und hoffe, in kurzer Zeit ausführlicher über die Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die genannte Verbindung berichten zu können.

Über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure.

Von J. Zehenter.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1881.)

In der I. Abhandlung „Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren" erwähnten C. Senhofer und C. Brunner (LXXX. Bd. der Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaft, II. Abth. Juli-Heft, Jahrg. 1879), dass die von ihnen dargestellte α-Dioxybenzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Sulfosubstitutionsproduct gibt und dass es vielleicht auch möglich sei, aus diesem Körper durch Verschmelzen mit Ätzkali eine Trioxycarbonsäure zu erhalten.

Über Anregung der obgenannten Verfasser nahm ich nun die weitere Untersuchung jenes Sulfosubstitutionsproductes wieder auf, nachdem ich mir eine grössere Menge von α-Dioxybenzoesäure verschafft hatte. Die Methode ihrer Darstellung war dieselbe, wie sie C. Senhofer und C. Brunner in ihrer früher erwähnten Abhandlung angegeben haben, nur wurde statt des Salzbades immer das Amylalkoholbad angewendet.

Dabei war die verschiedene Ausbeute an α- und β-Dioxybenzoesäure bemerkenswerth, welche bei den einzelnen Darstellungen erzielt werden konnte. So wurden einmal bei 50 Procent des ursprünglich angewendeten Resorcins als α-Dioxybenzoesäure erhalten, während die Menge der β-Dioxybenzoesäure kaum ein Procent betrug. Die früher erwähnten Verfasser erhielten nur 30—35 Procent von der ersteren Säure, von der letzteren 3 Procent. Bei andern Versuchen steigerte sich mitunter die Ausbeute von β-Dioxybenzoesäure auf 6—10 Procent, während andererseits α-Dioxybenzoesäure in bedeutend geringerer Menge

erhalten worden war. Die Ursache dieser schwankenden Ausbeute konnte nicht ermittelt werden.

Im Nachfolgenden gebe ich nun das Resultat der Untersuchungen über das Verhalten der α-Dioxybenzoesäure zu Schwefelsäure und zu Brom:

a) Sulfoderivat.

Verreibt man bei 100° getrocknete α-Dioxybenzoesäure mit der 4—5fachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet noch keinerlei Einwirkung statt, erhitzt man aber das Gemenge in einem Kolben auf dem Wasserbade, so tritt bald Bräunung des Gemisches ein, der in kurzer Zeit vollständige Lösung mit rothbrauner Farbe folgt. Die Flüssigkeit wird nun mit Wasser verdünnt und mit Äther 2—3mal ausgeschüttelt.

Der Äther hinterliess beim Abdestilliren eine krystallinische Masse. Wegen der geringen Menge konnte auf eine quantitative Bestimmung nicht eingegangen werden und ich musste mich damit begnügen, qualitativ ihre Eigenschaften festzustellen.

Verschmolzen mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron liefert sie Schwefelsäure; ist also eine schwefelhältige Substanz. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, krystallisirt aus allen drei Lösungsmitteln, am schönsten aus Äther in feinen Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Die wässerige Lösung derselben gibt mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction, mit neutralem, essigsauren Blei keine Fällung, mit alkalischer Silber- und Kupferlösung tritt in der Kälte keine, wohl aber in der Wärme, Reduktion ein.

Die von der obigen ätherischen Lösung getrennte Flüssigkeit wurde in der Siedhitze mit feingeschlämmten, kohlensaurem Blei im Überschuss versetzt, heiss vom gebildeten schwefelsauren und unzersetzten kohlensauren Blei getrennt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

In Lösung ist nun freie Sulfo-α-Dioxybenzoesäure. Beim Verdampfen am Wasserbade, schliesslich im Vacuum bleibt eine röthlich gefärbte, deutlich krystallinische Masse zurück, welche sich aber zur Analyse noch nicht rein genug erwies. Sie wurde desshalb durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt

aus Wasser weiter gereinigt. Die Krystalle, welche deutlich ausgebildete Nadeln darstellen, sind hygroskopisch und entsprechen nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Formel $C_7H_6O_7S+2H_2O$. Die Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_7H_6O_7S+2H_2O$	Gefunden	
		I	II
C	31·11	30·86	30·85
H	3·70	3·84	3·75
S	11·85	12·07	—

Beim Versuche, die Säure bei 100° zu trocknen, trat bereits Zersetzung ein, welche in einer deutlichen Schwefelsäurereaction sich kundgab. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung der Säure eine intensiv blutrothe Färbung, mit neutralem, sowie mit basisch essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, mit Chlorkalklösung eine hellrothe Flüssigkeit, welche erst nach langem Stehen dunkelgelb wird. Die Säure ist in kaltem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich. Beim längeren Liegen an der Luft zerfliesst sie nicht, nimmt aber eine gelbe Färbung an.

Zur Controle obiger Verbindung wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Neutrales Barytsalz. Man sättigt eine heisse Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt ab und filtrirt. Theils schon beim Erkalten, theils aber erst beim Einengen scheidet sich das Salz in büschelförmig gruppirten Prismen aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und beim längeren Liegen an der Luft verwittern.

Das lufttrockene Salz entspricht der Formel $C_7H_4O_7SBa+2H_2O$. Bei 180° getrocknet verliert es 8·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnen sich 8·89 Procent Krystallwasser.

Das bei 180° getrocknete Salz gab analysirt:

	$C_7H_4O_7SBa$	Gefunden
C	22·76	22·53
H	1·08	1·44
S	8·67	8·70
Ba	37·13	36·99

Saures Barytsalz. Wurde erhalten, indem man aus einer bestimmten Quantität der freien Säure das neutrale Barytsalz

darstellte und die Lösung desselben mit einem dem früheren gleichen Säurequantum versetzte. Beim Einengen im Vacuum scheidet sich ein weisses Pulver aus, das unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Bei 100° getrocknet verliert das Salz kein Krystallwasser, bei 130° tritt bereits Zersetzung ein.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab analysirt:

$C_{14}H_{10}O_{14}S_2Ba+3H_2O$	Gefunden
C.....25·57	25·34
H..... 2·44	2·38
Ba....20·85	20·93

Kalisalz. Dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Kali und Einengen der Lösung im Wasserbade. Es scheiden sich sehr schön ausgebildete, farblose Prismen aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaktion geben.

Der Körper entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_4O_7SK_2+3^1/_2H_2O$. Bei 100° getrocknet verlor er 16·84 Procent Wasser. Aus obiger Formel berechnet sich für $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser 16·89 Procent. Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_7H_4O_7SK_2$	Gefunden
C.....27·09	26·89
H .... 1·29	1·66
S.....10·32	10·54
K ....25·16	24·90

Bleisalz. Bildet sich durch Neutralisiren der heissen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Blei. Schon beim Erkalten scheidet sich das Salz in kurzen vierseitigen Prismen aus.

Bei 150° getrocknet verliert es 2 Mol. Krystallwasser.

$C_7H_4O_7SPb+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$....7·58	7·73

Die getrocknete Substanz gab analysirt:

$C_7H_4O_7SPb$	Gefunden
C....19·15	18·91
H ... 0·91	1·16
Pb...47·15	46·81

Basisches Kupfersalz, erhalten durch anhaltendes Digeriren der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer am Wasserbade. Man erhält nach dem Abfiltriren des überschüssigen kohlensauren Kupfers eine schön grün gefärbte Lösung, welche im Vacuum eingeengt, grüne Krystallkrusten ausscheidet.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_{14}H_6O_{14}S_2Cu_3+5H_2O$	Gefunden
C.....22·63	22·38
H ..... 2·15	2·04
Cu ....25·66	25·45

Bei 100° getrocknet verlor die lufttrockene Substanz:

$C_{14}H_6O_{14}S_2Cu_3+15H_2O$	Gefunden
$10H_2O$....19·51	19·24

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit Aetzammoniak, so wird die ursprünglich grüne Lösung bald gelb, später braun und bei längerem Stehen an der Luft geht diese Färbung in roth, schliesslich in violett über.

Das neutrale Silbersalz, welches durch längeres Digeriren von kohlensaurem Silber mit freier Säure am Wasserbade erhalten wurde, stellt nach dem Einengen im Vacuum sehr schön glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, welche sich am Lichte nur langsam verändern und in Wasser leicht löslich sind.

Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_7H_4O_7Ag_2S+2H_2O$. Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
$2H_2O$..7·44	7·63

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_4O_7Ag_2S$	Gefunden
C....18·75	18·69
H ... 0·89	1·02
Ag ..48·21	48·45

Ammonsalz kann erhalten werden durch Neutralisation der freien Säure mit Aetzammoniak und stellt unter dem Mikroskope feine Nadeln dar, die in Wasser sehr leicht löslich sind. —

Der Versuch, die Säure durch Schmelzen mit Ätzkali in eine Trioxycarbonsäure überzuführen, lieferte immer ein negatives Resultat.

Erst bei der Temperatur von 320° kann Entwicklung von schwefliger Säure nachgewiesen werden. Nachdem diese Temperatur längere Zeit angedauert hatte, wurde die Schmelze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Verdampfen kaum nennenswerthe Mengen eines Rückstandes.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass durch das Schmelzen mit kaustischen Alkalien vielleicht die Carboxylgruppe vor der Sulfogruppe ausgelöst werde, habe ich auch Schmelzen des Kalisalzes sowohl mit Ätzkali, wie mit Ätznatron bei niedrigen Temperaturen unterbrochen, um so eventuell zu einer Resorcinmonosulfosäure zu gelangen. Ich ging dabei in der gleichen Weise vor, wie Barth und Senhofer bei der Darstellung der Phenolmetalsulfosäure (Berl. Chem. Ber. 1876, S. 969), gelangte jedoch auch hiebei zu keinem Resultate.

b) Bromderivate.

Vermischt man α-Dioxybenzoesäure in wässeriger Lösung allmälig mit so viel Bromwasser, dass es auf ein Molekül der Säure drei Moleküle Brom trifft und sorgt durch Einlegen von Eis, dass die Temperatur eine niedrige bleibt, so entsteht zuerst ein gelber Niederschlag, der auf weiteren Zusatz des Reagens wieder verschwindet. Erst bei der vollständigen Zugabe des oben angedeuteten Bromquantums erfolgt eine neue Ausscheidung brauner Flocken.

Ueberlässt man die Flüssigkeit längere Zeit sich selbst, so erfolgt eine weitere Ausscheidung von weissen, langen Nadeln. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurden sie abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es war auffallend, dass die Substanz im Wasser viel schwerer löslich war, als in dem Lösungsmittel, aus dem es sich ursprünglich ausgeschieden hatte. Wahrscheinlich bedingt die Gegenwart der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure die leichtere Löslichkeit. Aus reinem Wasser krystallisirt der Körper in feinen verfilzten Nadeln, wie dies

Hlasiwetz und Barth vom Tribromresorcin (Ann. d. Chem., Bd. 130, S. 357) angeben. Auch die Analyse der Substanz gab Zahlen, die der Formel des Tribromresorcins entsprechen.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

	$C_6H_3Br_3O_2$	Gefunden
C	20·75	20·94
H	0·86	1·11
Br	69·16	68·96

Die Substanz schmilzt unter Wasser, gibt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen rothbraunen Niederschlag und zeigt einen Schmelzpunkt von 111°. Sie ist daher unzweifelhaft als das schon bekannte Tribromresorcin anzusprechen.

Die letzten Mutterlaugen des Tribromresorcins lieferten beim weiteren Eindampfen eine geringe Menge einer schlecht krystallisirenden Substanz, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade Dämpfe ausstiess, welche die Augen heftig reizten. Bei erneuter Behandlung mit Wasser bleibt ein Theil dieses Körpers unlöslich zurück, während ein anderer Theil sich löst und beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet. Ich konnte, da die Menge zu einer weiteren Untersuchung zu gering war, nur constatiren, dass unter dem Mikroskope die Formen der α-Dioxybenzoesäure wahrscheinlich neben denen der gleich später zu beschreibenden Dibrom-α-Dioxybenzoesäure zu erkennen waren. Es hat sich demnach die Reaction insoferne in der beabsichtigten Weise vollzogen, als wirklich drei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt worden waren, aber gleichzeitig war eine Auslösung von Kohlensäure erfolgt.

Bei denjenigen Isomeren der α-Dioxybenzoesäure, bei welchen ebenfalls die Einwirkung von Brom schon durchgeführt ist, Protocatechusäure und Dioxybenzoesäure, wurde bisher eine analoge Abspaltung der Kohlensäure nicht beobachtet. Nichtsdestoweniger kann die Reaction kaum auffallen, wenn man berücksichtigt, dass die α-Dioxybenzoesäure schon beim Erwärmen für sich auf 160—165° Kohlensäure entweichen lässt.

Zu dem gleichen Resultate gelangte ich, als der vorige Versuch in der Weise abgeändert wurde, dass ich die α-Dioxy-

benzoesäure in viel Wasser löste und in die Lösung derselben das Brom mittelst eines Luftstromes in Dampfform einleitete.

Ein wesentlich anderes Ergebniss wurde erzielt bei Einwirkung des Broms auf α-Dioxybenzoesäure in ätherischer Lösung.

Bringt man beide Substanzen in dieser Lösung zusammen, so bleibt nach dem Verdunsten des Äthers eine krystallinische Masse zurück, die aus kleinen Nadeln besteht, welche zu Warzen gruppirt erscheinen. Erst nach mehrtägigem Stehen hat sich der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure verflüchtigt. Nachdem die Masse vollkommen trocken geworden war und zu rauchen aufgehört hatte, wurde sie mit Benzol digerirt, worin sich eine geringe Menge der Substanz löste, während der weitaus grössere Theil ungelöst blieb. Die in Benzol lösliche Substanz wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht als Tribromresorcin erkannt. Die Menge, die sich davon gebildet hatte, war nur eine geringe.

Derjenige Theil des Ätherrückstandes, der sich in Benzol nicht gelöst hatte, wurde in heissem Wasser aufgenommen. Es schieden sich daraus beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter, sehr leicht aber in Aether und Alkohol löslich.

Die wässerige Lösung reagirt sauer, gibt mit Eisenchlorid eine schöne violette Färbung, welche sich selbst nach tagelangem Stehen nicht verändert. Mit neutralem und basisch essigsaurem Blei, wie auch mit salpetersaurem Silber gibt sie weisse Niederschläge. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst sich die Substanz auf, beim Erkalten färbt sich die Flüssigkeit grün. Die Verbindung schmilzt bei 214°, wobei man die Zersetzung derselben durch den Nachweis reichlicher Kohlensäureabspaltung constatiren kann.

Die Säure ist, wie die Analyse ergab, eine Dibrom-α-Dioxybenzoesäure und entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_4O_4Br_2 + H_2O$. Bei 100° getrocknet, verliert sie ihr Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
H_2O	5·45	5·58	5·75

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_7H_4O_4Br_2$	Gefunden	
		I	II
C	26·92	26·61	26·84
H	1·28	1·46	1·36
Br	51·28	—	51·27

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kalisalz, erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche Nadeln aus, welche im kalten Wasser sehr leicht löslich sind und mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung geben. Das Salz verpufft beim Erhitzen sehr heftig. Es entspricht lufttrocken der Formel $C_7H_2O_4Br_2K_2+3^1/_2H_2O$. Bei 100° getrocknet verliert es 2 Mol. Wasser.

	$C_7H_2O_4Br_2K_2+3^1/_2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	7·98	8·24

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$C_7H_2O_4Br_2K_2+1^1/_2H_2O$	Gefunden
C	20·24	20·00
H	1·20	1·34
Br	38·55	38·51
K	18·79	18·55

Kalksalz. Setzt man zu der Lösung der freien Säure einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk, kocht und filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrate beim Einengen im Vacuum Krusten aus, welche unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheinen. Das Salz ist im kalten Wasser leicht löslich und entspricht lufttrocken der Formel $C_{14}H_6O_8Br_4Ca+8^1/_2H_2O$. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verliert es $6^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	$C_{14}H_6O_8Br_4Ca+8^1/_2H_2O$	Gefunden
$6^1/_2H_2O$	14·36	14·35

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

$C_{14}H_6O_8Br_4Ca+2H_2O$	Gefunden
C .....24·07	24·06
H ..... 1·43	1·66
Ca ..... 5·73	5·92

Basisches Bleisalz. Versetzt man die heisse Lösung der freien Säure mit neutralem, essigsauren Blei im Ueberschuss, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet einem basischen Bleisalz entspricht. Das Salz ist in kaltem Wasser nicht, im heissen schwer löslich und stellt unter dem Mikroskope baumförmig verzweigte Krystallaggregate dar. Die lufttrockene Substanz, welche kein Krystallwasser enthält, lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_7H_2O_4Br_2Pb$	Gefunden
C.....16·25	16·52
H .... 0·39	0·68
Pb....40·04	39·94

Silbersalz. Dargestellt durch Vermischen einer heissen Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Silber. Es fällt ein weisser Niederschlag heraus, der aus feinen Nadeln besteht, schwer im kalten, leichter im heissen Wasser löslich ist. Er schwärzt sich am Lichte fast gar nicht. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die lufttrockene Substanz gab analysirt:

$C_7H_3Br_2O_4Ag$	Gefunden
C .....20·05	20·25
H ..... 0·72	0·96
Ag ....25·76	25·52

Basisches Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung des Ammonsalzes mit Kupfervitriol versetzt, so fallen grüne Flocken heraus, welche selbst unter dem Mikroskope keine Krystallisation erkennen lassen. Sie sind auch in heissem Wasser fast unlöslich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	$C_7H_2Br_2O_4Cu+H_2O$	Gefunden
C	21·46	21·66
H	1·02	1·40
Cu	16·22	15·98

Ammonsalz, erhalten durch Neutralisiren freier Säure mit Aetzammoniak. Es stellt lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar.

Was die Ausbeute der untersuchten Säure betrifft, so betrug sie fast die theoretisch berechnete Menge aus der angewendeten α-Dioxybenzoesäure.

Zur Darstellung dieser zweifach gebromten Säure war so viel Brom verwendet worden, als zur Bildung einer dreifach gebromten nothwendig ist. Da kein freies Brom nachzuweisen war und doch eine gute Ausbeute an Dibrom-α-Dioxybenzoesäure erhalten wurde, so dürfte ein Drittel des Broms wohl zu einer theilweisen Zersetzung des Aethers, der als Lösungsmittel gedient hatte, verbraucht worden sein. Ein Versuch, durch Einwirkung von vier Brom auf ein Molekül α-Dioxybenzoesäure die früher erhaltene Verbindung herzustellen, ergab aber eine unverhältnissmässig geringe Ausbeute an Rohmaterial, das sich überdies noch als ein Gemenge von einfach, zweifach und ungebromter α-Dioxybenzoesäure erwies.

Ich blieb daher bei der Wiederholung der Bromirung zur Darstellung der zweifach gebromten Säure beim erst angegebenen Gewichtsverhältnisse stehen.

Kocht man eine concentrirte wässerige Lösung der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure durch längere Zeit, so fällt es auf, dass beim Erkalten eine geringere Ausscheidung erfolgt, als der Löslichkeit der Säure entspricht. Eine nähere Untersuchung ergab, dass beim Kochen der freien Säure in Wasser Kohlensäureabspaltung stattfindet. Ich benützte dieses Verhalten der Säure, um durch sie zu einem zweifach gebromten Resorcin zu gelangen. Mehrere Vorversuche ergaben, dass es am passendsten sei, nur geringe Mengen der Säure, etwa zwei Gramm, mit der dreissigfachen Menge Wasser durch zwei Stunden am Rückflusskühler zu kochen.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Ammon neutralisirt und mit Äther erschöpft.

Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt ein grün gefärbter, syrupartiger Rückstand, der erst nach längerer Zeit zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Diese gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden
C	26·86	27·00
H	1·49	1·74
Br	59·70	59·51

Sie ist demnach ein Dibromresorcin. In kaltem Wasser ist der Körper sehr schwer, in kochendem leichter löslich. Aus Wasser krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln, welche, wenn weniger ausgebildet, oft zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser öfters umkrystallisirten Substanz lag constant zwischen 83—85°. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung dieses Dibromresorcins zuerst eine schwach violette Färbung, welche aber bald verschwindet und nach längerer Zeit einem rothbraunen Niederschlag Platz macht. Mit Chlorkalklösung entsteht eine vorübergehend intensiv gelbe Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei bilden sich weisse Niederschäge. In Ätzammoniak und in Natronlauge löst sich der Körper leicht auf, wird aber durch Salzsäure wieder herausgefällt. Die Ausbeute von dieser Substanz kam der theoretisch berechneten nahe.

Die wässerige Lösung, welche vom Äther getrennt worden war, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei erneuter Behandlung mit Äther an diesen eine geringe Menge einer harzigen Substanz ab, welche nicht näher untersucht werden konnte.

Das von A. W. Hofmann aus dem Eosin dargestellte Dibromresorcin (Berl. Chem. Berichte 1875, S. 64) hat einen höheren Schmelzpunkt (92—93°) und stimmt auch in seiner Eisenreaction nicht mit dem aus der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure erhaltenen überein.

Nach dem gleichen Verfahren, durch welches die zweifach gebromte Säure erhalten worden war, gelingt es auch eine einfach gebromte darzustellen.

Lässt man Brom auf α-Dioxybenzoesäure in dem Gewichtsverhältnisse, wie es der Gleichung $C_7H_6O_4+2Br=C_7H_5BrO_4+BrH$ entspricht, in ätherischer Lösung einwirken, so hinterbleibt beim Eindampfen des Äthers in gelinder Wärme ein graubrauner Rückstand. Behandelt man diesen mit siedendem Chloroform, so löst sich der grösste Theil desselben, während nur eine geringe Menge einer schmierigen Masse zurückbleibt, welche auch von Alkohol und Äther nicht aufgenommen wird.

Nach dem Abdestilliren des Chloroform bleibt eine schön weisse Masse zurück, die beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in feinen, häufig gekrümmten Prismen ausscheidet, welche oft warzenförmige Krystallaggregate bilden. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer löslich. Ihre Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei weisse Niederschläge, mit salpetersaurem Silber keine Fällung. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Die lufttrockene Substanz entspricht der Formel $C_7H_5O_4Br+H_2O$.

Ihr Krystallwasser verliert sie bei 100°.

$C_7H_5O_4Br+H_2O$	Gefunden
H_2O...7·17	7·26

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

$C_7H_5O_4Br$	Gefunden
C....36·05	36·12
H ... 2·15	2·28
Br...34·33	34·53

Es war demnach eine Monobrom-α-Dioxybenzoesäure und ihre Ausbeute betrug 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Von dieser Säure wurden folgende Salze dargestellt und analysirt:

Kalisalz. Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Ätzkali. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich in Wasser

leicht lösliche concentrisch gruppirte Nadeln aus. Die lufttrockenen Krystalle enthalten $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen.

$C_7H_4O_4BrK+1^1/_2H_2O$	Gefunden
$1^1/_2H_2O$ . . . 9·06	9·17

Die bei 100° getrocknete Substanz gab:

$C_7H_4O_4BrK$	Gefunden
C . . . . 30·99	31·06
H . . . . 1·48	1·81
K . . . . 14·39	14·01

Barytsalz aus der freien Säure durch Kochen mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Beim Einengen im Vacuum scheiden sich deutliche, glänzende Krystalle aus, die $7^1/_2$ Mol. Wasser enthalten, von denen sie $5^1/_2$ Mol. bei 100° verlieren. Der Rest entweicht bei 150° noch nicht, bei 160° findet bereits Zersetzung statt. Die lufttrockene Substanz gab bei 100° getrocknet:

$C_{14}H_8O_8Br_2Ba+7^1/_2H_2O$	Gefunden
$5^1/_2H_2O$ . . . . . 13·45	13·53

Das bei 100° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse die Zahlen:

$C_{14}H_8O_8Br_2Ba+2H_2O$	Gefunden
C . . . . . 26·37	26·66
H . . . . . 1·88	1·70
Br . . . . . 25·12	24·74
Ba . . . . . 21·51	21·83

Kupfersalz. Wird die wässerige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer erwärmt, so bildet sich eine schön grün gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren des überschüssig zugesetzten kohlensauren Kupfers beim Einengen im Vacuum schöne tafelförmige Krystalle ausscheidet. Lufttrocken entspricht das Salz der Formel $C_{14}H_8Br_2O_8Cu+4^1/_2H_2O$.

Bei 100° getrocknet verliert es sein Krystallwasser.

Berechnet	Gefunden
$4^1/_2H_2O$..13·31	13·33

Die Kupferbestimmung der wasserfreien Substanz gab:

$C_{14}H_8Br_2O_8Cu$	Gefunden
Cu .....12·04	11·95

Bleisalz erhalten durch Fällen des neutralen Kalisalzes mit essigsaurem Blei. Es ist ein unter dem Mikroskope nicht als krystallinisch erkennbarer, in kaltem Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag.

Das lufttrockene Salz enthält 3 Mol. Wasser, welche es beim Erhitzen auf 150° abgibt.

$C_{14}H_8Br_2O_8Pb+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$.....7·45	7·62

Die Bleibestimmung ergab:

$C_{14}H_8Br_2O_8Pb$	Gefunden
Pb....30·85	31·05

Silbersalz. Wird die freie Säure in mit wenig Alkohol versetztem Wasser gelöst und diese Lösung mit Fluorsilber im Ueberschuss versetzt, so fällt ein weisser Niederschlag heraus, welcher unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch erscheint. Dieser wurde im Dunkeln abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, da er sich am Lichte rasch schwärzt. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° 1 Mol. Krystallwasser.

$C_7H_4O_4BrAg+H_2O$	Gefunden
H_2O.....5·03	4·68

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse die Zahlen:

$C_7H_4O_4BrAg$	Gefunden
C....24·71	24·56
H ... 1·18	1·45
Ag ..31·76	31·38

Auch die Monobrom-α-Dioxybenzoesäure zerfällt beim Kochen mit Wasser, indem sich hiebei deutlich die Entwicklung von Kohlensäure nachweisen lässt. Die Zersetzung geht aber, wie es scheint, weniger glatt als bei der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure vor sich und ich musste mich darauf beschränken nur zu constatiren, dass neben viel harzartiger Substanz, gleichzeitig ein krystallinischer Körper sich bildete.

Sobald ich mir neues Material verschafft habe, gedenke ich das Studium dieser Reaktion weiter fortzusetzen.

Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus*.

Von **Ludwig Haitinger.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Im Kraute von *Chelidonium majus* wurde von Probst, Lerch und Anderen neben Chelidonsäure auch Äpfelsäure aufgefunden, welches Resultat in einer neueren Abhandlung von O. Lietzenmayer[1] insoweit anerkannt wurde, dass wohl eine Säure der Formel $C_4H_6O_5$ im Schöllkraute enthalten sei, dass aber diese Säure in mehreren wesentlichen Punkten von der gewöhnlichen Äpfelsäure verschieden, daher mit dieser blos isomer sei. So soll namentlich das Bleisalz der betreffenden Säure unter Wasser nicht schmelzbar, ein saures Calciumsalz derselben nicht zu erhalten sein. Zudem stimmen Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Salze, sowie der hohe Schmelzpunkt der freien Säure nicht mit den vorhandenen Angaben überein.

Da mir Herr Prof. Lieben gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge Chelidonsäure das zur Gewinnung der fraglichen in theoretischer Hinsicht viel versprechenden Säure nöthige, ziemlich kostspielige Material in sehr liebenswürdiger Weise überliess, unternahm ich die Darstellung derselben nach der von Lietzenmayer angegebenen Methode. Es war jedoch nicht möglich, ein Product zu erhalten, welches alle von Lietzenmayer angegebenen Eigenschaften besass und bei eingehender Untersuchung ergab sich, dass dasselbe wesentlich aus Citronensäure bestand. Da es sich somit um eine Widerlegung positiver Angaben handelt und die Gegenwart von Citronensäure

[1] Ein Beitrag zur Kenntniss der Chelidonsäure und Äpfelsäure. Inaugural-Dissertation. Erlangen 1878.

im *Chelidonium majus* bisher nicht vollkommen sichergestellt war, bin ich zu einer ausführlichen Beschreibung meiner Versuche genöthigt, obgleich der Gegenstand an und für sich dies nicht erfordert haben würde.

Zur Darstellung der Äpfelsäure verfährt man nach Lietzenmayer in der Weise, dass man zunächst den mit Salpetersäure angesäuerten Krautsaft mit Bleinitrat ausfällt. Der Niederschlag enthält alle Chelidonsäure und einen Theil der Äpfelsäure. Man zersetzt ihn mit Calciumhydrosulfid und verdampft die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung der Calciumsalze bis zum Auskrystallisiren des Calciumchelidonates, wonach die Mutterlaugen nach Neutralisation mit Kalkwasser den gesuchten äpfelsauren Kalk geben. Bei den grossen Flüssigkeitsmengen, mit denen ich zu operiren hatte, habe ich es im letzteren Falle manchmal vorgezogen, Ammoniak statt Kalkwasser zu verwenden. Eine zweite Partie von äpfelsaurem Kalk erhält man durch Neutralisation des Filtrates von dem obenerwähnten Bleiniederschlage mit Natronlauge, weiterem Zusatz von Bleinitrat und Zersetzung der erhaltenen Fällung mit Calciumhydrosulfid.

Die vereinigten Kalksalze werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Soda zerlegt. Hiebei geht nun ein beträchtlicher Theil der organischen Säure in den Niederschlag von Calciumcarbonat, ein Umstand, der mich veranlasste, bei der Verarbeitung einer anderen Partie die Abscheidung des Kalkes durch Kochen mit einer unzureichenden Menge Oxalsäure zu bewirken. Die geringe, in Lösung gegangene Kalkmenge wurde durch Natriumcarbonat abgeschieden, das Natriumsalz wie sonst in Bleisalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die so erhaltene, etwas gelblich gefärbte Säurelösung war in allen Fällen stark phosphorsäurehältig, ein Umstand, den Lietzenmayer durchaus nicht erwähnt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum wurden indess schön ausgebildete, grosse, wasserhelle Krystalle erhalten, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen von Phosphorsäure befreit werden konnten. Dieselben zeigten dann nach dem Trocknen im Vacuum einen Schmelzpunkt von 150—152° (statt 144° nach L.) und waren

nicht hygroskopisch entgegen der Angabe Lietzenmayer's, der aus diesem Grunde auf die Verbrennung der freien Säure verzichtete. Behufs der Analyse wurde eine grössere Partie durch Auflösen im Wasser und Eindunsten im Vacuum in zwei Fractionen gespalten, von denen ergaben:

Fr. I aus 0·3735 Grm. Substanz: 0·1418 Grm. H_2O und 0·5058 CO_2,

Fr. II aus 0·3918 Grm. Substanz: 0·1530 Grm. H_2O und 0·5362 CO_2,

woraus sich in Percenten berechnet:

	I	II	$C_6H_8O_7$ verlangt	$C_4H_6O_5$ verlangt
C....	36·93	37·31	37·50	35·82
H....	4·22	4·32	4·17	4·48

Da noch immer die Möglichkeit einer Verunreinigung nicht ganz ausgeschlossen war, wurden beide Fractionen wieder vereinigt und mit Äther behandelt. Aus den Angaben Lietzenmayer's geht hervor, dass seine Säure in Äther ziemlich leicht löslich war, was ich bei meiner Substanz nicht bestätigt fand; sie löst sich vielmehr nur schwierig in Äther, doch gelang es, durch Verwendung eines Extractionsapparates die vollständige Auflösung herbeizuführen. Die erste Hälfte der in Lösung gegangenen Substanz sei mit III bezeichnet, die zweite mit IV. Weiter wurde der von der unten folgenden Analyse der Fraction IV verbleibende Rest zur Hälfte mit Kupfercarbonat neutralisirt und aus dem eingetrockneten Gemisch die ungebunden gebliebene Säure mit Äther extrahirt: Fr. V.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Fractionen wurden erhalten:

Fr. III aus 0·3749 Grm. Substanz: 0·1423 Grm. H_2O und 0·5125 CO_2,

Fr. IV aus 0·2727 Grm. Substanz: 0·1037 Grm. H_2O und 0·3741 CO_2,

Fr. V aus 0·4364 Grm. Substanz: 0·1692 Grm. H_2O und 0·5964 CO_2,

entsprechend in Percenten:

	III	IV	V	$C_6H_8O_7$ verlangt
C....	37·31	37·41	37·27	37·50
H....	4·22	4·22	4·31	4·17

Durch alle diese verschiedenartigen Trennungsversuche war daher die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich verändert worden. Auch ist bewiesen, dass sie der Formel $C_6H_8O_7$ entspricht. Dass sie weiters mit gewöhnlicher Citronensäure identisch, zeigen alle mit ihr ausgeführten Reactionen, insbesondere und mit voller Gewissheit die mit den vorhandenen Angaben vollständig übereinstimmenden krystallographischen Bestimmungen der freien Säure sowohl, wie des sauren Ammonsalzes, welche Herr Prof. Lang auszuführen die Güte hatte. Ich ergreife die Gelegenheit, ihm hiefür meinen besonderen Dank auszudrücken.

Das eben erwähnte Ammonsalz wurde bereitet durch Übersättigung der freien Säure mit Ammoniak, mehrmaliges Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Krystallisation aus wässeriger Lösung. Durch Kochen von 0·7708 Grm. Substanz mit Kalilauge wurden 0·1184 Grm. Ammoniak erhalten, welche titrimetrisch bestimmt wurden.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_7(NH_4)_2$
15·35%	15·04%

In Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen stimmt dieses Salz sowohl, wie das Kupfer-, Silber- und Kaliumsalz vollständig überein mit den entsprechenden Citraten. Behandelt man das Kaliumsalz mit Brom, so erhält man Pentabromaceton (Schmelzpunkt gefunden 75—76° statt 76°), ebenso wie es für Kaliumcitrat angegeben.

Durch alle soeben dargelegten Resultate meiner Untersuchungen glaube ich bewiesen zu haben, dass im Kraute von *Chelidonium majus* Citronensäure und zwar in reichlicher Menge vorkommt. Nachdem erwiesen war, dass die von Lietzenmayer als isomere Äpfelsäure beschriebene Substanz hauptsächlich aus Citronensäure und Phosphorsäure besteht, konnten auch die älteren, weit unbestimmteren Angaben über die Gegenwart der Äpfelsäure im Schöllkraute zweifelhaft erscheinen.

Es gelang jedoch, auch letztere Säure vollkommen sicher nachzuweisen. Die Hauptmenge derselben ist in den Mutterlaugen des aus der zweiten Bleifällung des Krautsaftes erhaltenen Calciumsalzes enthalten, welche nach mehrmonatlichem Stehen (auffallender Weise nicht bei allen Darstellungen) eine beträchtliche Menge von kleinen, harten Krystallen abschieden, die sich nach entsprechender Reinigung als Magnesiummalat erwiesen.[1]

0·8768 Grm. dieses Salzes verloren beim Trocknen bei einer schliesslich bis auf 200° gesteigerten Temperatur 0·3232 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen 0·1439 Grm. Magnesiumoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_5Mg+5H_2O$
H_2O....	36·86%	36·59%
MgO ...	16·41%	16·26%

Das Salz zeigte alle Reactionen des gewöhnlichen äpfelsauren Magnesiums, es wurde aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol in weissen, beim Erhitzen zusammenbackenden Flocken gefällt, gab mit Bleinitrat einen unter Wasser schmelzbaren Niederschlag etc.

Durch Überführung in Bleisalz und Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde daraus die freie Säure isolirt, die aus concentrirter Lösung in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln anschiesst. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte sie den Schmelzpunkt von 100°, entsprechend den Angaben Pasteur's.

Zur Bestimmung der optischen Activität wurde ein Polarimètre von Laurent benützt und zeigte eine 58·05 Mm. lange Schichte der Säurelösung eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles (Natriumflamme) von 1° 58′ nach rechts bei einer

[1] Da die Quantität des in diesem Salze enthaltenen Magnesiums eine nicht unbeträchtliche war und im Verlaufe der Operationen nie direct ein Magnesiumsalz zugesetzt wurde, ist man wohl genöthigt, anzunehmen, dass durch Zusatz von Bleinitrat aus dem Krautsafte — der, wie directe Versuche ergaben, viel Magnesium enthielt — ein Bleimagnesiumsalz ausfalle, ähnlich, wie schon Lerch auf eine Verunreinigung des rohen Bleichelidonates mit Calciumsalz aufmerksam gemacht hat. Es sei jedoch erwähnt, dass der zur Darstellung des Calciumsulfhydrates verwendete Ätzkalk kein chemisch reiner war und zufälligerweise vielleicht grössere Mengen Magnesia enthalten konnte.

Temperatur von 20°. Die Lösung hatte bei 20° ein specifisches Gewicht von 1·34486 bezogen auf Wasser von 4° und enthielten 100 Grm. derselben 68·74 Grm. Äpfelsäure. Aus diesen Daten berechnet sich die specifische Drehung auf + 3·66°, während Schneider[1] dieselbe für eine 70·125percentige Lösung von der Dichte 1·3488 zu +3·34° fand. Die Übereinstimmung der untersuchten Substanz mit gewöhnlicher Äpfelsäure ist also in allen Stücken eine vollkommene und es erscheint fast überflüssig, zu bemerken, dass auch das saure Calciumsalz mit Leichtigkeit erhalten werden konnte.

---

[1] Schneider, Annalen 207, 257.

Zur Kenntniss der Dichinoline.

Von **Dr. H. Weidel.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1881.)

Anderson[1] hat durch die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin neben nicht näher untersuchten Verbindungen einen gut krystallisirten Körper, welcher nach der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ zusammengesetzt sein soll, erhalten, den er unter dem Namen Dipyridin beschrieb.

Seit längerer Zeit schon beschäftigte ich mich mit dem Studium einer analogen Reaction des Natriums auf Chinolin und diese Untersuchung war schon nahezu beendet, als ich durch ein Referat in den Berichten der d. d. chem. Gesellschaft 1881, 1110, über eine Arbeit von C. G. Williams aufmerksam gemacht wurde, dass sich der genannte Autor ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Ich würde daher hierüber keine Mittheilung gemacht haben, wenn meine Resultate nicht solche wesentliche Abweichungen von den Williams'schen zeigen würden, dass die Annahme nicht ausgeschlossen erscheint, wir hätten verschiedene Substanzen in Händen gehabt.

Bei der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin unter den Verhältnissen, wie ich sie einhielt, resultirt als Hauptproduct ein prächtig krystallisirter Körper, der auf folgende Weise gewonnen werden kann.

100 Grm. vollkommen entwässertes Chinolin, welches durch oftmalige Rectification gereinigt war, wurden in einem lose

[1] Annal d. Chem. u. Pharm. 154. 270.

verschlossenen Kolben mit circa 15 Grm. Natrium in einem Olbade erhitzt, bis der in die Flüssigkeit eingesenkte Thermometer 192° zeigt, diese für die Reaction günstigste Temperatur erhält sich durch längere Zeit, wenn auch der Kolben aus dem Öl genommen wird. Nun findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich durch den raschen Farbenwechsel zu erkennen gibt. Die anfänglich gelbbraune Flüssigkeit wird dunkelviolettbraun und geht in eine dickliche Masse über, welche schliesslich zu einem halb festen harzigen Kuchen erstarrt.

Zur Vollendung der Reaction, welche ohne Entwicklung von gasigen Zersetzungsproducten verläuft, ist es nothwendig, durch ungefähr zwei bis drei Stunden das Erhitzen auf 192° fortzusetzen.

Das harzige Product wird nun in Benzol gelöst, um die unangegriffenen Natriumkügelchen, welche in der Masse enthalten sind, zu entfernen. Zur vollständigen Lösung sind bedeutende Mengen des Kohlenwasserstoffes erforderlich, da dieselbe nur ziemlich schwierig und erst in der Siedhitze erfolgt. Hierauf wird das Gelöste vom Natrium abgegossen und mit Wasser so oft ausgeschüttelt, als dieses sich noch braun färbt. Bei dieser Operation scheiden sich häufig (im Falle als die Benzollösung concentrirt ist) gelbgefärbte krystallinische Massen ab, die jedoch nicht für sich behandelt werden, sondern mit der von der wässerigen Flüssigkeit (*a*) getrennten Lösung in eine Retorte gebracht werden, aus welcher nun zunächst im Wasserbade das Benzol abdestillirt wird. Dann erhitzt man über freiem Feuer. Das Thermometer steigt, ohne dass flüchtige Producte übergehen, bis auf 230°, bei welcher Temperatur jene Mengen unverändertes Chinolin abdestilliren, die sich der Einwirkung entzogen haben. Zwischen 250° und 360° geht fast nichts über. Man unterbricht jetzt mit Vortheil die Operation und destillirt den Rest aus einer kleineren Retorte, durch welche ein Wasserstoffstrom geleitet wird, hiebei geht ein dunkelrothgelb gefärbtes Oel über, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nur die letzt übergehenden Tropfen krystallisiren nicht und werden desswegen gesondert aufgesammelt.

Die Rohkrystallisation (*b*) ist noch von einer dickflüssigen öligen Substanz (*c*) durchtränkt, welche durch Absaugen mittelst

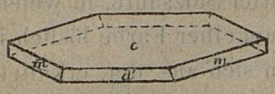
der Pumpe und Waschen mit Alkohol verdrängt wird. Die weitere Reinigung der gelbweiss gefärbten Krystallmasse, welche basische Eigenschaften besitzt, erfolgt durch die Salzsäureverbindung. Hiezu wird dieselbe in mässig concentrirter Salzsäure, in welcher sie beim Erwärmen leicht und mit braungelber Farbe löslich ist, gelöst. Nach dem Abdampfen scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit goldgelbe, asbestartige, lange feine Nadeln ab, welche sich so rasch vermehren, dass die Flüssigkeit in kurzer Zeit zu einem festen Brei gesteht. Die Krystalle werden abgesaugt und hierauf, da eine wässerige oder alkoholische Lösung derselben durch Thierkohle nicht entfärbt wird, oftmals (sieben- bis achtmal) aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Hiedurch entfärbt sich das Salz immer mehr und mehr und scheidet sich schliesslich in kaum gelb gefärbten Nadeln ab, die nun für die Gewinnung der freien Base geeignet sind. Zu diesem Zwecke wird die in Wasser suspendirte Salzsäureverbindung (schon durch Wasser wird dieselbe theilweise zerlegt) mit einen Ueberschuss von verdünntem Ammoniak versetzt. Die krystallinisch ausgeschiedene, fast weisse Base kann, da sie in Wasser unlöslich ist, gut ausgewaschen werden und wird, nachdem sie getrocknet ist, aus Alkohol umkrystallisirt. Sie scheidet sich aus der schwach gefärbten Lösung in Form glänzender fast farbloser Blättchen oder Nadeln ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle wird sie vollkommen rein. Die so gewonnene Substanz stellt ein Haufwerk von farblosen, perlmutterartig glänzenden Krystallblättchen dar, welche dem monoklinen System angehören.

Die Base ist weder in kaltem noch heissem Wasser löslich. Aether, Benzol, Chloroform etc. nehmen sie in der Wärme ziemlich gut auf. Das beste Lösungsmittel für sie ist Alkohol, in welchem sie sich in der Kälte kaum, in der Hitze aber leicht auflöst. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und hat einen beissenden Geschmack. Beim Erhitzen für sich schmilzt sie, sublimirt dann, geräth endlich in's Sieden, wobei spurenweise Zersetzung eintritt.

Eine verdünnte alkoholische Lösung der Substanz scheidet die Base beim sehr langsamen Verdunsten in grösseren Blättchen ab, deren krystallographische Bestimmung ich der Freundlichkeit

des Herrn Dr. Brezina verdanke. Er theilte mir folgende Daten mit:

Figur 1.



Krystallsystem: monoklin

Elemente (aproximativ) $a:b:c = 1\cdot37:1:1\cdot32$

$\gamma = 109^0\ 58'$

Formen c (001) d ($\bar{2}01$) m (110)

Winkel:

Flaschen		Rechnung	Messung
c m	(001).(110)	—	77° 55'
c d	(001).($\bar{2}$01)	—	79 17
m m'	(110).($\bar{1}$10)	—	75 38
d m'	($\bar{2}$01).($\bar{1}$10)	58° 11'	58 12

Spaltbarkeit nicht bemerkar.

Optische Orientirung: Axenebene die Symmetrieebene, Bisectrix nahe senkrecht c.

Der Schmelzpunkt der reinen aus Alkohol krystallisirten Base liegt bei 175·5° C (uncorr.), die sublimirte Verbindung schmilzt um circa 1° höher, und zwar bei 176—177° C. Der Siedepunkt liegt über 400°. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Daten:

I. 0·2220 Grm. Substanz gaben 0·6894 Grm. Kohlensäure und 0·0934 Grm. Wasser.

II. 0·2034 Grm. Substanz gaben 0·6252 Grm. Kohlensäure und 0·0867 Grm. Wasser.

III. 0·2685 Grm. Substanz gaben 26·0 CC Stickstoff bei 16° C und 747·5 Mm.

IV. 0·2291 Grm. Substanz gaben 22·5 CC Stickstoff bei 18·9° C und 741·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	84·69	83·82	—	—
H	4·67	4·72	—	—
N	—	—	11·10	11·01

Aus dienen Zahlen berechnet sich mit Rücksicht auf die Bestimmung der Dampfdichte die Formel $C_{18}H_{12}N_2$. Ich stelle die gefundenen Werthe mit jenen, welche für die gegebene Formel und welche für den von Williams dargesellten Körper $C_{18}H_{14}N_2$ berechnet sind, zusammen.

	Gef. im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2$
C	84·25	84·37	83·72
H	4·70	4·66	5·42
N	11·05	10·96	10·85

Eine Formel mit C_{18} wird durch die Dampfdichte bestätigt, welche ich, da eine vollständige Vergasung der Substanz bei der Temperatur des siedenden Schwefels nicht eintrat, nach der von Sommaruga angegebenen Methode in partiellen Vacuum ausgeführt habe. Die hiebei gewonnenen Zahlen sind:

Gewicht der mit Luft gefüllten Ballons	B	= 36·3181 Grm.
Temperatur während der Wägung	t	= 11° C
Barometerstand während der Wägung	h	= 739·91 Mm.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons	B′	= 36·2063 Grm.
Temperatur während des Zuschmelzens	t′	= 446·81° C.
Barometerstand während des Zuschmelzens	h′	= 86·4 Mm.
Capacität des Ballons	V	= 130 CC.
Volum des eingetretenen Quecksilbers	V′	= 128·1 CC.
	V − V′	= 1·9 CC.
Temperatur während dieser Bestimmung	t″	= 21·1° C.
Druck auf die eingeschlossene Luftbase	h″	= 740·4 Mm.

Mit Hilfe der von Dumas[1] gegebenen vier Gleichungen lässt sich aus diesen Daten die Dampfdichte berechnen zu:

	für $C_{18}H_{12}N_2$ ber.
D . . . . 8·73	8·86

Die kleine Differenz, welche zwischen gefundener und berechneter Dampfdichte besteht, ist durch die spurenweise Zersetzung der Substanz, welche bei der Bestimmung stattgefunden hat, zu erklären.

[1] Kekule, Lehrbuch der Chemie I. Bd. p. 43.

Diese neue Base, deren Entstehung aus zwei Chinolinmolekülen unter Austritt von H_2 gedacht werden kann, will ich, um sie von anderen noch möglichen Verbindungen dieser Art zu unterscheiden, als α-Dichinolin bezeichnen. Ich habe eine Anzahl von Salzen der Base dargestellt, welche ebenfalls die gegebene Formel rechtfertigen.

Schwefelsaures α-Dichinolin kann leicht erhalten werden, wenn die reine Base in einem nicht allzu grossen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure (1:6) aufgelöst wird. Nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit harten Krystallkörnern, welche behufs Entfernung des Säureüberschusses auf einer porösen Thonplatte abgesaugt werden. Das schwefelsaure Salz stellt ein weisses, glanzloses Krystallpulver dar, welches sich beim längeren Liegen am Lichte gelblich färbt, rascher und intensiver erfolgt diese Färbung beim Erhitzen auf 100° C.

Das Salz hat einen pfefferartig beissenden Geschmack. Es wird schon durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, wesshalb es auch ein Umkrystallisiren nicht verträgt. Die Analyse der bei 120° C im Wasserstoffstrom getrocknete Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0·3273 Grm. Substanz gaben 0·7275 Grm. Kohlensäure und 0·1126 Grm. Wasser.

II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·2013 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4$
C	60·62	—	61·01
H	3·82	—	3·95
S	—	8·88	9·03

Das lufttrockene Salz enthält ein Moleküle Krystallwasser wie die Bestimmungen zeigen:

I. 0·3283 Grm. Substanz verloren bei 150, 0·0172 Grm. Wasser

II. 0·6146 „ „ „ „ „ 0·0317 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+SH_2O_4+H_2O$
H_2O	5·24	5·14	4.84

Salzsaures α-Dichinolin krystallisirt, wie schon erwähnt, in feinen, langen, asbestähnlichen, fast farblosen Nadeln, welche erhalten werden, wenn man die Base in mässig concentrirter Salzsäure löst und die Lösung der Krystallisation überlässt. Dieses Salz wird ebenfalls durch Wasser in seine Componenten gespalten. Das lufttrockene Salz zerlegt sich schon theilweise beim Stehen über Schwefelsäure unter dem Recipienten der Luftpumpe, rasch und vollkommen aber erfolgt die Zersetzung in ein basisches Salz und in freie Salzsäure bei 100°.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers (hiebei werden die Krystalle matt) ergab Werthe, welche für die Verbindung der Base mit 1 Mol. Salzsäure stimmen.

I. 0·2452 Grm. Substanz gaben 0·6597 Grm. Kohlensäure und 0·0983 Grm. Wasser.

II. 0·3715 Grm. Substanz gaben 0·1853 Grm. Chlorsilber.

III. 0·2678 „ „ „ 22·9 CC. Stickstoff bei 19° C. und 754·2 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2+HCl$
C	73·37	—	—	73·84
H	4·45	—	—	4·44
Cl	—	12·34	—	12·13
N	—	—	9·75	9·57

Die Chlorbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab: 0·2475 Grm. Substanz gaben 0·1806 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

Cl..... 18·04.

Ferner gaben 0·5117 Grm. Substanz beim Trocknen auf 100° C. 0·1402 Grm. Gesammtverlust, d. i. 27·39%, im Trockenrückstand sind nach der oben angeführten Chlorbestimmung (II) 0·0458 Grm. Chlor, d. i. auf die lufttrockene Substanz gerechnet 8·95%, mithin verflüchtigen sich 9·09% Chlor als 9·34% Salzsäure und es entfallen daher auf Wasser 18·05%. Demgemäss muss das lufttrockene Salz nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2+2HCl+4H_2O$ zusammengesetzt sein.

Gefunden	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+4H_2O$
H_2O....18·05	17·95
Cl.....18·04	17·71

Salzsaure Platindoppelverbindung. Wird zu einer heissen Lösung von Dichinolin in Salzsäure Platinchlorid hinzugebracht, so fällt fast augenblicklich die Platindoppelverbindung in Form eines lichtröthlichgelben krystallinischen Niederschlages heraus, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Die Verbindung ist sowohl in kaltem als heissem Wasser, als auch in Salzsäure nahezu unlöslich.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0·5091 Grm. Substanz gaben 0·5992 Grm. Kohlensäure und 0·1104 Grm. Wasser.
II. 0·4573 Grm. Substanz gaben 0·1340 Grm. Platin.
III. 0·3460 „ „ „ 0·4505 „ Chlorsilber.
IV. 0·6708 „ „ „ 25·3 CC. Stickstoff bei 17·8° C. und 750·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$
C	32·10	—	—	—	32·31
H	2·40	—	—	—	2·09
Pt	—	29·30	—	—	29·53
Cl	—	—	32·21	—	31·86
N	—	—	—	4·30	4·19

Die Trockenversuche weisen darauf hin, dass die lufttrockene Substanz 1 Molekul Krystallwasser enthält.

I. 0·4687 Grm. Substanz verloren bei 105°, 0·0114 Grm. Wasser.
II. 0·3533 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0073 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4+H_2O$
H_2O	2·43	2·06	2·62

Das Golddoppelsalz ist, wie die vorige Verbindung, sehr schwierig, aber doch etwas leichter in Wasser löslich und scheidet sich in kleinen Nadeln ab, wenn die siedend heisse Lösung der

Salzsäureverbindung des Dichinolins mit Goldchlorid versetzt wird und erkaltet. Das Doppelsalz besitzt eine lichtgelbe Farbe.

Die Analyse der bei 105° C getrockneten Verbindung gab:

I. 0·3888 Grm. Substanz gaben 0·1276 Grm. Gold.

II. 0·3162 „ „ „ 0·3069 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2+HCl+AuCl_3$
Au	32·82	—	33·05
Cl	—	24·01	23·82

Die an der Luft getrocknete Verbindung enthält 2 Mol. Krystallwasser, wie aus einer Bestimmung hervorgeht.

0·4130 Grm. Substanz verloren bei 105° C., 0·0242 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_{18}H_{12}N_2+HCl+AuCl_3+2H_2O$
H_2O	5·86	5·70

Einwirkung von Jodmethyl.

Das α-Dichinolin verbindet sich auch mit Jodmethyl und zwar vermag es ein Molekül desselben zu addiren.

Die Jodmethylverbindung kann gewonnen werden, indem man zur alkoholischen Lösung der Base Jodmethyl bringt und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt. Nach zwei oder drei Tagen ist die Flüssigkeit mit glänzenden Kryställchen erfüllt, die von etwas freiem Jod bräunlich gefärbt sind. Rascher wird die Verbindung erhalten, wenn man Dichinolin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl im geschlossenen Rohre durch ein bis zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach beendeter Einwirkung sind in der Röhre statt der farblosen Blättchen von Dichinolin, lichtgelbe kleine, nadelförmige Krystalle ausgeschieden. Diese werden nach dem Verdampfen des Jodids aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt die Verbindung in kleinen anscheinend rhombischen Krystallen heraus, die einen starken Glanz besitzen. Der kleine

in der Mutterlauge gelöst bleibende Antheil kann durch Abdampfen des Wassers gewonnen werden. Die Verbindung ist auch in heissem Alkohol löslich, ebenso vermag Aether, Chloroform und Eisessig geringe Mengen derselben aufzunehmen.

Das Jodmethyldichinolin kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, erst bei ungefär 200° C. bräunt es sich und schmilzt unter Zersetzung zwischen 280—286° C.

Die Analyse der im Wasserbade getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3709 Grm. Substanz gaben 0·7823 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.

II. 0·3111 Grm. Substanz gaben 0·1841 Grm. Jodsilber

III. 0·4156 „ „ „ 26·6 CC. Stickstoff bei 753 Mm. und 21·6° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{12}N_2CH_3J$
C	57·52	—	—	57·28
H	3·86	—	—	3·77
J	—	31·98	—	31·91
N	—	—	7·20	7·08

Oxydation des α-Dichinolins.

Ich habe versucht, durch die Oxydation des Dichinolins zu einer Säure zu gelangen, um aus der Natur derselben schliessen zu können, in welcher Weise die Verkettung der beiden Chinolinmoleküle stattgefunden hat, ob nämlich die Bindung im Benzol- oder Pyridinkern erfolgt ist, da eine Stickstoffbindung in Folge der Zusammensetzung ausgeschlossen erscheint. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, die Base sowohl mit Chromsäure, mit übermangansaurem Kali, als auch mit Salpetersäure behandelt und die Mengenverhältnisse so abgeändert, dass eine Chinolinmonocarbonsäure, Pyridintricarbonsäure, Pyridindicarbonsäure oder eine Dipyridindicarbonsäure hätte entstehen können, allein alle diese Versuche blieben resultatlos. Das Dichinolin wird von den Oxydationsmitteln nur sehr schwierig angegriffen und lieferte niemals eine der erwarteten Säuren,

sondern unter allen Umständen bald mehr bald weniger eines krystallinischen äusserst leicht veränderlichen Körpers, der einen süssen Geschmack und einen eigenthümlichen, an Leim erinnernden Geruch besitzt und bis jetzt wenigstens nicht in eine reinere Form gebracht werden konnte.

Dass die Oxydationsversuche nicht das erhoffte Resultat ergaben, mag wohl darin seinen Grund haben, dass ich bisher noch nicht das passende Oxydationsgemisch gefunden und die entsprechenden Bedingungen ermittelt habe.

In jüngster Zeit haben F. R. Japp und C. C. Graham[1] unter dem Namen Dichinolylin einen nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzten Körper beschrieben, welchen sie bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin erhalten haben.

Mit dieser Substanz ist das α-Dichinolin gewiss nicht identisch, denn erstere schmilzt bei 191°, letzteres aber bei 175·5° C.

Ich habe auch auf das Chinolin, welches aus Chinchoninsäure ($C_{10}H_7NO_2$) entsteht, Natrium einwirken lassen und dabei, wie zu erwarten war, ein Dichinolin gewonnen, welches in allen Eigenschaften mit dem aus synthetischem Chinolin dargestellten α-Dichinolin identisch war.

Bei der Darstellung des Chinolins aus Chinchoninsäure, welche wie es Koenigs[2] angibt, durch Destillation mit Kalk ausgeführt wurde, erhielt ich, wie er, geringe Mengen einer krystallisirten Base. Koenigs hatte von dieser Substanz äusserst geringe, für eine Untersuchung unzureichende Quantitäten. Er sprach die Vermuthung aus, die Substanz könne vielleicht Carbazol sein.

Da ich grössere Mengen Cinchoninsäure (150 Grm.) mit Kalk destillirt habe, so erhielt ich ungefähr $1^1/_2$ Grm. der fraglichen Verbindung, welche, wie Koenigs angibt, den Schmelzpunkt 191°

---

[1] Berl. Ber. 1881. 1287.

[2] „ „ 1879. 273.

besass. Nachdem die Base durch wiederholtes Umkrystallisiren des salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak gereinigt war, habe ich bei der Analyse Zahlen erhalten, welche auch auf die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ stimmen und es ist daher dieser Körper als ein Dichinolin zu betrachten.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3034 Grm. Substanz gaben 0·9378 Grm. Kohlensäure und 0·1346 Grm. Wasser.

II. 0·3509 Grm. Substanz 35·7 CC. Stickstoff bei 739·7 Mm. und 22° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{12}N_2$
C	84·30	—	84·37
H	4·92	—	4·66
N	—	11·21	10·96

Der Schmelzpunkt des gereinigten Körpers lag bei 192·5° C (uncorr.), und es ist demnach im höchsten Grade wahrscheinlich, dass er mit dem Dichinolylin von Japp und Graham identisch ist.

Diese Verbindung, deren Name wohl, wie ich glaube, zweckmässiger in β-Dichinolin umgewandelt werden dürfte, ist vom α-Dichinolin durch mehrere Eigenschaften unterschieden. Das α-Dichinolin löst sich leichter in Alkohol als das β-Dichinolin. Der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 175·5, während der des letzteren bei 192·5 liegt.

Endlich ist die Krystallform der beiden Körper nicht identisch. Ich habe durch sehr langsames Verdunsten einer Lösung von vollkommen farblosem β-Dichinolin in viel Alkohol kleine, breite, monokline Nadeln erhalten, welche Herr Prof. v. Lang gütigst auf die krystallographischen Eigenschaften untersucht hat. Die Resultate, welche er erhalten hat, sind:

Das Krystallsystem scheint monosymmetrisch zu sein.

Beobachtet wurden die Flächen 001, $\bar{1}01$, 100, 010 mit den approximativen Winkeln

$$001 \,.\, \bar{1}01 = 23^\circ$$
$$\bar{1}01 \,.\, 100 = 84^\circ\, 30'$$

Die Ausbeute an β-Dichinolin bei der Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk ist ausserordentlich schlecht und steht in gar keinem Verhältniss zu der verwendeten Säure. Es scheint aber, dass sich mehr von diesem Körper bildet, wenn man das Gemisch von Cinchoninsäure mit Kalk recht rasch und bei möglichst hoher Temperatur destillirt.

Das α-Dichinolin kann als Ausgangsproduct für die Darstellung einer Reihe von Derivaten benützt werden, da es mit Leichtigkeit bei der

Einwirkung von Schwefelsäure

eine Disulfosäure liefert. Zur Gewinnung dieser Säure habe ich je 10 Grm. der Base mit circa 45 Grm. eines Gemisches von Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid (3:1) im geschlossenen Rohre auf 170° C. erhitzt. Die Reaction ist nach ungefähr 3—4 Stunden beendet. (Die Bildung der Sulfosäure erfolgt auch schon theilweise wenigstens bei viel niedrigeren Temperaturen.)

Nach dieser Zeit ist der Röhreninhalt in eine syrupartige braungelbe Flüssigkeit umgewandelt und es lässt sich die Säure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abscheiden.

Wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, so erfolgt nach kurzer Zeit die Abscheidung der Säure in mikroskopischen Nadeln, welche häufig die Lösung gallertig erstarren machen. Diese Ausscheidung trennt man durch Absaugen mit der Pumpe und Auspressen von der stark sauren Flüssigkeit und krystallisirt sie aus Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol um.

Die Sulfosäure selbst ist schwierig in ganz reinem Zustande zu erhalten. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und lieber das leicht rein darstellbare Kalisalz untersucht, welches man durch genaues Absättigen einer siedenden wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kali erhält. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in undeutlich krystallinischen Massen ab, die, wie die Säure selbst, die Lösung erstarren machen. Im gut krystallisirten Zustande erhält man aber dasselbe wenn man den trockenen Salzrückstand mehrmals aus 50procent. Weingeist

umkrystallisirt (die Lösung kann wenn nöthig auch entfärbt werden). Man erhält das Kalisalz in Form kleiner, farbloser, anscheinend prismatischer Nadeln, welche in der Flüssigkeit einen seidenartigen Glanz besitzen. Das Salz ist in heissem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht, schwer aber in absolutem Alkohol löslich. Es besitzt wie auch die freie Säure, einen intensiv bitteren Geschmack.

Beim Liegen am Lichte wird es hell gelb gefärbt. Das Kalisalz krystallisirt mit Wasser, welches bei 150° vollständig entweicht.

Die Analyse der im Wasserstoffstrome getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3471 Grm. Substanz gaben 0·5522 Grm. Kohlensäure und 0·0703 Grm. Wasser.

II. 0·3802 Grm. Substanz gaben 0·3577 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3530 Grm. Substanz gaben 0·1236 Grm. schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2$
C	43·39	—	—	43·88
H	2·25	—	—	2·03
S	—	12·92	—	13·00
K	—	—	15·71	15·88

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass die lufttrockene Substanz 5 Moleküle Wasser enthält.

I. 0·4950 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0695 Grm. Wasser.

II. 0·4491 Grm. Substanz verloren bei 150°, 0·0661 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{18}H_{10}(SKO_3)_2N_2 + 5H_2O$
H_2O	14·04	14·72	15·45

Das Natrium- und Ammonsalz sind dem äusseren Ansehen nach dem Kalisalz ziemlich ähnlich und können wie dieses dargestellt werden. Das Natriumsalz enthält auch zwei Metallatome an Stelle von zwei Wasserstoffen. Die wässerige Lösung der Säure oder des Kalisalzes wird sowohl durch Bleizucker als durch Bleiessig weiss gefällt. Schmilzt man das Kalisalz in einer Silberschale mit der fünffachen Menge Ätzkali, so findet Austausch von SHO_3 durch OH statt. Die Reaction verläuft bei ziemlich niederer Temperatur (erfolgt auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Salz bei 190°). Während des Schmelzens färbt sich die Masse gelb und man unterbricht die Reaction erst dann, wenn eine herausgenommene Probe beim Ansäuren reichlich schwefelige Säure entwickelt. Beim genauen Neutralisiren der in Wasser gelösten Schmelze fällt das Reactionsproduct in schmutziggelben Flocken heraus, die sehr schwierig zu reinigen sind, da die Substanz sich an der Luft verändert, dunkel wird, aus Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther etc. schlecht krystallisirt und auch den Salzen diese Eigenschaft zukommt. Der Körper ist zwar flüchtig, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung zu erleiden destilliren. Aus diesen Gründen zeigen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen den gewünschten Grad von Übereinstimmung nicht, jedoch geht aus denselben hervor, dass das Product nach der Formel $C_{18}H_{10}(OH)_2$ zusammengesetzt ist.

Die Darstellung des α-Dichinolins aus Chinolin liefert befriedigende Ausbeuten; man erhält aus je 100 Grm. circa 34—38 Grm. reines Dichinolin, ferner werden 20—30 Grm. Chinolin zurückgewonnen.

Das α-Dichinolin scheint das einzige gut charakterisirte Product der Einwirkung des Natriums auf das Chinolin zu sein, denn weder aus der wässerigen Flüssigkeit (*a*), noch aus dem öligen Producte (*c*) konnten reine Verbindungen isolirt werden.

Wird die stark alkalische Flüssigkeit (*a*) mit einer Säure neutralisirt, so fallen beim Eindampfen anfänglich rothe bald braun werdende amorphe Flocken heraus, welche lebhaft an Pyrrolroth erinnern.

Ebenso wenig ist aus der öligen Flüssigkeit, wenn man von einer geringen Menge α-Dichinolin absieht, etwas Krystallinisches zu erhalten. Auch oftmaliges Destilliren (wobei immer Zersetzung eintritt) liefert nicht constant siedende Producte. Wird das Öl mit verdünnter Salzsäure behandelt, so wird es roth gefärbt und beim Erwärmen total verharzt. Ich habe daher eine nähere Untersuchung dieser Producte unterlassen.

Da bei der Bildung des Dichinolins kein Wasserstoff entweicht, so kann man wie es scheint annehmen, dass der deplacirte Wasserstoff zur Hydrirung eines anderen Chinolinmoleküls verwendet wird, aus welchen Hydroproducten dann möglicherweise diese empfindlichen, leicht verharzenden Körper hervorgehen.

Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure.

Von **Richard Brix.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Dr. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1881.)

Der Copaivabalsam ist schon Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Ausser den älteren Arbeiten von Capitaine, Soubeiran,[1] Blanchet, Berzelius, Fehling,[2] Bergmann und Buchheim und anderen sind namentlich von neueren Untersuchungen die von Strauss,[3] Bernatzik[4] und Warren Rush[5] zu erwähnen. In den betreffenden Mittheilungen finden sich mehrere nicht übereinstimmende Angaben, die nur zum Theile durch die Verschiedenheit des Ausgangsmateriales (Maracaibo- und Parabalsam) erklärt werden können.[6] Die Angaben differiren einestheils in Bezug auf die Eigenschaften des im Copaivabalsam enthaltenen Terpens, anderentheils in Bezug auf die aus demselben zu erhaltenden krystallisirten Harzsäuren und amorphen Harze. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, die hauptsächlichsten Resultate der bisherigen Untersuchungen kurz zusammenzustellen. Der Maracaibobalsam enthält ein ätherisches Öl von der Formel $C_{20}H_{32}$. Dieses Öl soll nach älteren Autoren eine krystallisirte salzsaure Verbindung liefern, während Strauss in seiner Abhandlung hievon keine Erwähnung macht. Ausserdem wurde im Mara-

---

[1] Vergl.: Wiesner, Pflanzenstoffe, Leipzig 1873.

[2] Liebig's Annal. 40 (1841), S. 110.

[3] Annal. f. Chemie, 1868 CXIVIII, S. 152.

[4] Prag. Vrtljhrschr. 240. 1868.

[5] Archiv f. Pharm. 1880.

[6] Husemann: Physiolog. und Chem. d. Pflanzenstoffe.

caibobalsam von Strauss eine zweibasische, Metacopaivasäure genannte Harzsäure entdeckt, der noch angibt, dass diese Säure mit der von Werner[1] aus Gurgunbalsam dargestellten Gurgunsäure identisch ist. Ausser diesen wurden mindestens noch zwei nicht krystallisirbare Harze, die nicht näher untersucht wurden, darin gefunden. Der sogenannte Parabalsam enthält ein Öl von derselben Zusammensetzung, wie das aus Maracaibobalsam erhaltene, welches Paracopaivaöl genannt wurde und von einigen als identisch, von anderen für verschieden von dem Maracaiboöl gehalten wird. Dieser letzteren Sorte Balsam scheint auch die Copaivasäure eigenthümlich zu sein, und ausserdem unter Umständen die von Fehling einmal gefundene Oxycopaivasäure. Im Gegensatze zu diesen Angaben über krystallisirbare Harzsäuren in den verschiedenen Balsamsorten stehen die Angaben von Posselt, Bergmann, Buchheim und Bernatzik, welche gar keine krystallisirten Säuren erhalten konnten. Über Anregung des Herrn Prof. v. Barth, dem ich an dieser Stelle für dessen gütige Unterstützung meinen besten Dank sage, habe ich es unternommen, theils bereits bekannte, theils weniger bekannte Bestandtheile des Copaivabalsams darzustellen, um einige Klärung in die Verhältnisse zu bringen. Sowohl nach der Provenienz desselben, als auch nach seinen allgemeinen pharmacognostischen Eigenschaften wurde derselbe als Maracaibobalsam definirt. Dieser Copaivabalsam bildete ein etwas dickliches Liquidum von bräunlich gelber Farbe, war vollständig klar und lieferte selbst nach längerem Stehen keinen Bodenabsatz. Der Brechungscoëfficient, den Herr Prof. Dr. A. Vogl mit einem Abbe'schen Refractometer zu bestimmen so gütig war, betrug 1·51. Das ätherische Öl wurde von den Harzen durch Destillation im Dampfstrom abgetrennt und erhielt ich auf diese Weise bis zu 35% einer hellgelben, leichten Flüssigkeit, von nicht unangenehmem aromatisch-pfefferartigen Geruch, die ich behufs Entwässerung mit Chlorcalcium behandelte. Das specifische Gewicht des so erhaltenen Rohproductes betrug bei +14° C. 0·893. Der Siedepunkt lag zwischen 245—260° C. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen:

---

[1] Zeitschrift f. Chemie 1862.

I. 0·1655 Grm. Substanz gaben 0·5270 CO_2 und 0·1765 H_2O,

$$C = 86 \cdot 84\%$$
$$H = 11 \cdot 85\%.$$

II. 0·1843 Grm. Substanz gaben 0·5898 CO_2 und 0·1977 H_2O,

$$C = 87 \cdot 28\%$$
$$H = 11 \cdot 91\%.$$

Aus diesen Resultaten war ersichtlich, dass das Öl noch geringe Mengen von Wasser enthielt.[1] Es wurde nun nach nochmaliger Behandlung mit Chlorcalcium zur vollständigen Entwässerung mit metallischem Natrium am aufsteigenden Kühler so lange zum Sieden erhitzt (ungefähr 6 Stunden), bis letzteres nicht merklich mehr angegriffen wurde. Der flüssige Retorteninhalt wurde vom Natrium abgegossen, und bei möglichst niedriger Temperatur destillirt. Das Destillat ist anfänglich nahezu farblos, nach einiger Zeit erhält es einen Stich ins Bläuliche. In diesem Stadium wurde die Destillation unterbrochen, der in der Retorte gebliebene Rückstand (*a*), von dem später noch die Rede sein wird, einstweilen bei Seite gestellt und das Destillat neuerdings mit metallischem Natrium gekocht, dann wurde wieder abgegossen und das Öl destillirt. Nach längerer Dauer der Destillation bekam das Übergehende abermals einen bläulichen Stich. Die Operation wurde sistirt, der Rückstand, der Menge nach viel geringer als das erste Mal, mit (*a*) vereinigt, das übergegangene Öl wieder mit Natrium gekocht und die oben beschriebenen Operationen so lange (8—10mal) wiederholt, bis das Natrium absolut nicht mehr angegriffen wurde. Die betreffenden Destillationen wurden immer dann unterbrochen, wenn sich bläuliche Färbung einstellte. Die Menge des Rückstandes, welche zu den ersterhaltenen Antheilen (*a*) gegeben wurde, verringerte sich nach jeder Operation, bis schliesslich kaum Spuren mehr in der Retorte zurückblieben. Das übergangene, sehr schwach gelblich gefärbte Öl, das nunmehr vollkommen wasserfrei war, zeigte das specifische Gewicht 0.892 bei +17° C. Sein Brechungsvermögen betrug nach einer gütigen Mittheilung des Herrn Prof. Dr. A. Vogl 1·503. Bei der Analyse zeigte es folgende Zusammensetzung:

[1] Strauss hat sein Öl zur Analyse auch nicht wasserfrei erhalten.

I. 0·2590 Grm. Substanz gaben 0·8377 CO_2 und 0·2751 H_2O.
II. 0·1467 „ „ „ 0·4740 „ „ 0·1558 „
III. 0·1510 „ „ „ 0·4883 „ „ 0·1566 „

	I	II	III	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{32}$
C	88·20%	88·12%	88·19%	88·24%
H	11·80	11·80	11·52	11·76

Das wasserfreie Öl siedet bei 250—260° C. Ich habe mehrere innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangene Fractionen analysirt, jedoch stets gleiche Zahlen erhalten, so dass die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass dieses Öl ein einheitlicher Körper sei. Die Dampfdichtebestimmung geschah nach der Methode von Goldschmiedt und Cimician mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit im Ölbad. Nachstehend die Zahlen:

Temperatur des Bades	340° C.
Anfangstemperatur	16° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	81 Mm.
Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers	545 Grm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte dieses Körpers zu:

Gefunden	Berechnet
9·47	9·42.

Meine Zahlen stimmen also mit denen von Strauss gut überein. — Dieser Kohlenwasserstoff hat die Eigenschaft, beim längeren Kochen Wasser anzuziehen und schliesslich zu einer braunen, zähschmierigen Masse zu verharzen. An der Luft selbst wird er nach einiger Zeit dickflüssig, ohne jedoch wesentlich die Farbe zu ändern. Eine salzsaure Verbindung krystallisirt zu erhalten, ist mir, trotzdem die Operation in einer Kältemischung vorgenommen wurde, nicht gelungen, es scheint sonach, dass nicht jeder Copaivabalsam ein Terpen enthält, welches ein krystallisirtes Chlorhydrat[1] zu liefern vermag.[2] Charakteristisch bleibt jedoch

[1] Capitaine's und Soubeiran's Copaivacamphor.

[2] Vielleicht enthielt der von Capitaine, Soubeiran und Blanchet untersuchte Balsam gewöhnliches Terpentinöl, und würde sich hieraus die Bildung eines krystallisirten campherartig riechenden Bichlorhydrats erklären.

die Reaction des trockenen Chlorwasserstoffs auf das Terpen immerhin, denn die nach kurzem Einleiten auftretende rosenrothe Farbe geht bei vollständiger Sättigung in Dunkelviolettblau über, verändert sich jedoch an der Luft sehr rasch und wird schmutzig grünbraun, indem schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff entweicht.

Bei der Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure erhält man aus dem Kohlenwasserstoff harzartige, amorphe, braune Massen, die in keiner Weise krystallisirt, oder in zur Untersuchung tauglichen Formen erhalten werden konnten. Wird das Terpen in eine Mischung von einem Theile Salpetersäure und zwei Theilen Schwefelsäure eingetragen, so entsteht unter bedeutender Erwärmung eine energische Reaction, die sich unter Umständen bis zur Entzündung steigern kann. Das Endproduct ist auch in diesem Falle ein amorphes Harz, dem häufig kohlige Massen beigemischt sind. Ähnliche Resultate erhielt auch Strauss.

Lässt man das Terpen mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler so lange kochen, bis alles Öl verschwunden ist, so erhält man neben Essigsäure sehr geringe Mengen einer festen Säure, die sich nach passender Reinigung als Terephtalsäure erwies. Als Zwischenproducte erhält man stets amorphe häutige Massen, die sich in einem gewissen Stadium des Processes ausscheiden und später wieder verschwinden.

Blaues Copaivaöl.

Die bei der Behandlung des Rohterpens mit Natrium nach dem Abdestilliren des farblos übergehenden Öles bleibenden Rückstände, die mit (*a*) bezeichnet wurden, liefern bei weiterer Destillation ein Anfangs nur schwach bläulich gefärbtes, später jedoch und insbesondere zum Schluss der Operation ein schön dunkelblaues Öl, das in dickeren Schichten nahezu undurchsichtig ist, in dünneren Schichten jedoch eine prachtvoll blauviolette Färbung zeigt. Werden die hellblauen zuerst übergangenen Partien nochmals der anfänglichen Prozedur mit Natrium unterworfen, so gelingt es, noch eine erhebliche Menge derselben in die

blaue Substanz überzuführen, so dass man eine Ausbeute von 15% und mehr an diesem Körper gewinnen kann. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit sind schön blau. Ich habe mir nun angelegen sein lassen, diese neue Substanz einer sorgfältigen Analyse zu unterwerfen. Zu derselben wurden nur die letzten, intensiv gefärbten Antheile aufgefangen, und habe ich dadurch ermittelt, dass dieser Körper als eine Art Hydrat des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{32}$ angesehen werden kann. Nachfolgend die Resultate:

I. 0·2225 Grm. Substanz gaben 0·7060 CO_2 und 0·2291 H_2O.
II. 0·2034 „ „ „ 0·6460 „ „ 0·2065 „
III. 0·1953 „ „ „ 0·6164 „ „ 0·1995 „

	I	II	III
C	86·54%	86·62%	86·08%
H	11·44	11·28	11·35

entsprechend der Formel:

$$C_{60}H_{98}O = 3(C_{20}H_{32}) + H_2O,$$

welche verlangt:

C .....86·33%
H.....11·75.

Der etwas niedrigere Wasserstoffgehalt lässt sich erklären, wenn man bedenkt, dass es nur äusserst schwer gelingt, diesen Körper von dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ frei zu erhalten. Die allgemeinen Eigenschaften dieser neuen Substanz, die man mit dem Namen „Copaivaölhydrat" bezeichnen kann, sind in Kurzem folgende:

Der Körper ist leicht in absolutem Alkohol, Äther und fetten Ölen löslich, verharzt mit Salpetersäure, und bildet bei der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch ebenfalls etwas Terephtalsäure. Eine vollständige Oxydation findet hier nur schwer statt, da sich dieses Öl gegen das Gemisch ziemlich widerstandsfähig zeigt. Der Siedepunkt liegt zwischen 252 bis 260° C.

Herr Prof. Dr. A. Vogl bestimmte den Brechungscoëfficienten mit dem Abbe'schen Refractometer. Derselbe beträgt 1·496. Obzwar nun dieser Körper beim Sieden keine merkliche Umwandlung erleidet, war es mir doch nicht möglich, dessen

Dampfdichte zu ermitteln, da sich derselbe bei höherer Temperatur wahrscheinlich unter Wasserabspaltung zersetzt.

Beim längeren Stehen am Licht und an der Luft erleidet er eine Veränderung, wird missfarbig und nimmt die Consistenz eines zähflüssigen Syrups an.

Ausser dem eben beschriebenen blauen Copaivaöl sind noch drei blaue Öle bekannt: das blaue Camillenöl von der Formel $5(C_{10}H_{16})+3H_2O$ (Siedepunkt 240—300° C.), das blaue Galbanumöl $C_{20}H_{30}O$ (siedet bei 289° C.) und das blaue Öl aus dem Kraute von *Achillea millefolium*, von dem weder Siedepunkt noch Zusammensetzung bekannt sind.

Kocht man das blaue Copaivaöl mehrmals nacheinander mit Phosphorsäureanhydrid, so wird es zuerst gelb, dann endlich farblos. Nach dem Abdestilliren erhält man ein ziemlich dünnflüssiges Liquidum, vom Siedepunkte 250—260°, das sich nach allen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung (gefunden $C = 87{\cdot}98$, $H = 11{\cdot}71\%$) als das ursprüngliche schon beschriebene Terpen des Copaivabalsams erwies.

Die Entstehung des blauen Öles von der angegebenen Zusammensetzung unter der Einwirkung von metallischem Natrium auf das Rohterpen bei Siedehitze ist jedenfalls merkwürdig, weil es sich ja um eine Wasseraufnahme handelt. Dass übrigens vorhandenes Wasser eine wesentliche Rolle bei diesem Prozesse spielt, davon habe ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt.

Erwärmt man nämlich das über Chlorcalcium getrocknete Terpen mit Phosphorsäureanhydrid durch einige Zeit, um es vollkommen zu entwässern (wobei keine sonstige Veränderung eintritt, wie der Siedepunkt 250—260° C. und die Zusammensetzung [gefunden $C = 87{\cdot}89\%$, $H = 11{\cdot}82\%$] beweisen), trägt dann metallisches Natrium ein und kocht am aufsteigenden Kühler durch längere Zeit, so bleibt das Natrium blank, das Öl farblos und lässt sich, ohne dass eine Spur Blaufärbung eintritt, bis zum letzten Tropfen abdestilliren. Lässt man jedoch das Öl zwischen der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid und Natrium durch einige Zeit stehen, so dass es etwas Wasser anziehen kann, und destillirt dann die von Natrium abgegossene Flüssigkeit, so beobachtet man wieder Blaufärbung.

Copaivaharze.

Die bis jetzt angegebenen Methoden zur Darstellung einer krystallisirbaren Harzsäure haben (ausser der Methode von Strauss) in meinem Falle zu keinem Resultate geführt, obzwar ich die Operationen mit grosser Sorgfalt ausgeführt habe. Ich erhielt weder durch Zusammenbringen von 9 Theilen Balsam mit 2 Theilen Ammoniak vom specifischen Gewichte 0·95, noch durch Behandeln mit Steinöl eine krystallisirbare Harzsäure, doch habe ich auf diese Weise verschiedene amorphe Hart- und Weichharze isolirt, deren ich hier Erwähnung thue.

Wird ein Theil des Copaivabalsams mit einer grösseren Menge Ammoniumcarbonates geschüttelt und bis zur Klärung stehen gelassen, so erhält man eine gelbliche Lösung, welche auf dem nicht gelösten Antheile des Balsams schwimmt, die abgezogen und filtrirt wurde. Wird nun das Filtrat mit Essigsäure oder Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich ein braunes Hartharz ab, das gewaschen und getrocknet in Alkohol und Äther löslich ist, doch nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Behandelt man die von dem abgeschiedenen Terpen getrennten Harze mit Petroleumäther, so wird der grösste Theil derselben gelöst. Nachdem ich aus einer so erhaltenen Lösung den Petroleumäther am Wasserbade grösstentheils abgejagt hatte, wurde der gelbe syrupähnliche Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol behandelt. Es schied sich fast unmittelbar ein nur schwach gelblich gefärbtes amorphes Harz ab, das abgetrennt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Es bildete gelbliche harte Klümpchen, die leicht zu pulvern, in Alkohol schwer, in Äther aber leichter löslich waren. Der Schmelzpunkt dieses aus Äther gereinigten Hartharzes liegt etwas über 85° C.

Als ich meinen Copaivabalsam nach der Methode von Strauss behandelte, erhielt ich nach Abscheidung des Terpens und der durch Chlorammonium fällbaren Harzseifen aus dem Filtrate von den letzteren, durch Versetzen mit Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Er stellte dann ein weisses Pulver dar, das in Alkohol, Äther, Kalilauge und Ammoniak leicht löslich war. Die alkoholische Lösung reagirte sauer, und schied nach längerem

Stehen kleine Krystallblättchen ab, die in allen oben genannten Mitteln löslich, sich beim Verdunsten aus Ammoniak krystallinisch abschieden.

Ausser diesen Krystallblättchen war in der alkoholischen Lösung noch ein amorphes Harz von zähschmieriger Consistenz enthalten. Leider erhielt ich so minimale Quantitäten des krystallisirten sauren Harzes, dass es mir nicht möglich war, diesen Körper mit der von Strauss gefundenen und als Metacopaivasäure bezeichneten Harzsäure sicher zu identificiren, obwohl Provenienz, äussere Eigenschaften (nur der Schmelzpunkt wurde, vermuthlich wegen Beimischung des amorphen Harzes, etwas zu niedrig gefunden) und das Verhalten gegen Lösungsmittel, diese Identität sehr wahrscheinlich machen.

Die Resultate meiner Untersuchungen lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

Der Maracaibobalsam enthält einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{32}$ (wie schon Strauss gefunden), der mit Chlorwasserstoff kein krystallisirtes Chlorhydrat und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Terephtalsäure liefert.

Das blaue Copaivaöl (Copaivaölhydrat) entsteht durch Einwirkung von Natrium auf nicht vollständig entwässertes Terpen. Es entspricht der Formel $3(C_{20}H_{32})+H_2O$.

Phosphorsäureanhydrid führt es wieder in das ursprüngliche Terpen zurück.

Ausser dem genannten Kohlenwasserstoff sind im Maracaibobalsam noch zwei Hart- und ein Weichharz, sämmtlich amorph und von schwach sauren Eigenschaften, und in minimalen Mengen eine krystallisirbare Säure enthalten, welche wahrscheinlich mit Strauss' Metacopaivasäure identisch ist.

Die äusserst geringen Quantitäten der letzteren, die ich in dem von mir verarbeiteten Balsam vorfand, sowie die Angaben von Bergmann, Buchheim und Bernatzik, welche gar keine krystallisirbaren Säuren erhalten konnten, machen es sehr wahrscheinlich, dass solche nicht zu den integrirenden Bestandtheilen des Copaivabalsams (Maracaibo) gehören.

In den Preislisten chemischer Fabriken finden sich Copaiva- und Metacopaivasäure verzeichnet, und ich habe diese Präparate,

und zwar Metacopaivasäure von Trommsdorff und Copaivasäure von Merck bezogen. Die beiden Substanzen erwiesen sich untereinander als vollkommen identisch, zeigten einen Schmelzpunkt von 126—129° C., eine durchaus gleiche Zusammensetzung, besassen keine sauren Eigenschaften, d. h. dieselben waren weder in Kalilauge noch in Ammoniak löslich.

Einer freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. Trommsdorff entnehme ich, dass diese sogenannte Metacopaivasäure aus den abgepressten Rückständen einer unter dem Namen Gurgunbalsam (aus einer Dypterocarpusart) bekannten Drogue durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln und Umkrystallisiren etc. gewonnen wird.

Nach Herkunft und Eigenschaften dürfen also diese Präparate mit den in der chemischen Literatur als Copaiva- und Metacopaivasäure bezeichneten nicht verwechselt werden. Da die Gurgunsäure Werner's, nach den Angaben von Strauss wahrscheinlich mit der Metacopaivasäure identisch ist, beiden Säuren die Formel $C_{22}H_{34}O_4$ zukommt, und beide zweibasisch sind, so konnte natürlich auch die mir vorliegende Substanz, obzwar aus Gurgunbalsam erzeugt, nicht Werner's Gurgunsäure sein. Ich habe einige Versuche angestellt, um die Natur dieses Körpers festzustellen, die ich im Nachfolgenden kurz beschreiben will.

Der Körper ist in Äther, Alkohol selbst in 80% löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in ausgezeichnet schönen, seidenglänzenden langen Nadeln gefällt. (Schmelzpunkt und dessen Eigenschaften wurden bereits oben angegeben.) Analysirt erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0·1698 Grm. Substanz gaben 0·4945 CO_2 und 0·1590 H_2O.
II. 0·2047 „ „ „ 0·5952 „ „ 0·1915 „

	I	II	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{30}O_2$, die verlangt:
C	79·43%	79·30%	79·47%
H	10·40	10·39	9·93.

Die gegebene Formel ist allerdings dieselbe, die auch der Copaivasäure nach Analysen von Rose und Hess zukommt. Der Mangel an Löslichkeit in Ammoniak sowie aller sauren Eigen-

schaften aber, schliessen eine Identität mit der Copaivasäure der älteren Autoren natürlich vollständig aus.

Um zu prüfen, ob dieser Körper OH-Gruppen enthält, habe ich eine Acetylirung nach der bewährten Methode von C. Liebermann versucht, die auch in meinem Falle ein sehr gutes Resultat ergab. Ich will hiebei bemerken, dass es von Vortheil ist, sowohl die Substanz, als auch das essigsaure Natron in möglichst fein vertheiltem Zustande anzuwenden.

Nach sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler, nachdem mit Ausnahme von wenig essigsaurem Natron Alles zu einer klaren braunen Flüssigkeit gelöst war, wurde diese in destillirtes Wasser gegossen. Das neue Product scheidet sich hiebei sofort in Klümpchen aus, die gewaschen und getrocknet ein schwach gelblich gefärbtes, mikroskopisch krystallinisches Pulver darstellen. Die Substanz ist in Äther und Alkohol leicht löslich und kann aus verdünntem Alkohol nach der Behandlung mit Thierkohle in schönen, farblosen, nadelförmigen Kryställchen erhalten werden. Die Substanz erweicht etwas über 60° C. und schmilzt bei 74° bis 75° C. Sie ist krystallwasserfrei und wurde sorgfältig über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass sie ein Diacetylproduct ist.

I. 0·2623 Grm. Substanz gaben 0·7147 CO_2 und 0·2260 H_2O.
II. 0·2613 „ „ „ 0·7115 „ „ 0·2124 „

	I	II	Berechnet für die Formel $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}O_2(C_2H_3O)_2$
C	74·31%	74·26%	74·61%
H	9·57	9·03	8·80.

Es ist daher wohl gestattet, für den ursprünglichen Körper die nähere Formel $C_{20}H_{28}(OH)_2$ aufzustellen.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.

Zweite Mittheilung.

Von Dr. **A. Schlosser** und Dr. **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Mit 7 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1881.)

Vor mehreren Monaten hat der Eine von uns eine Methode zur synthetischen Gewinnung des Chinolins beschrieben[1], die nicht allein ermöglicht, diese Base mit geringen Kosten und Mühen in beliebigen Quantitäten darzustellen, sondern die auch zum Aufbau substituirter Chinoline leicht anwendbar ist, wie die am selben Orte gelieferte Beschreibung zweier methylirter Chinoline, des - *o* - und - *p* - Toluchinolins und des Naphtachinolins zeigt.

Nachdem sich für einige untersuchte Fälle scheinbar eine Gesetzmässigkeit ergeben hatte, die durch die Reactionsgleichung

$$C_6H_4NO_2X + 2\,C_6H_4NH_2X + 3\,C_3H_8O_3 = 3\,C_9H_6NX + 11\,H_2O$$

ausgedrückt werden kann, in der X Wasserstoff oder ein einwerthiges Radical bedeutet, musste es schon desshalb von Interesse sein, die Ausdehnung dieser Regelmässigkeit zu erforschen, da möglicherweise hiedurch unsere noch spärlichen Kenntnisse der Chinolinreihe wesentlich ergänzt werden konnten.

Wir unternahmen demzufolge die Ueberführbarkeit der Nitro-, respective Amidobenzoësäuren in Chinolincarbonsäuren, oder mit anderen Worten gesagt, die Giltigkeit obiger Gleichung, X = COOH gesetzt, zu prüfen und es sei im Vorhinein bemerkt, dass jene in der That und ohne grosse Schwierigkeit von statten geht.

---

[1] Skraup. Monatshefte II., S. 139.

Das Rohmaterial wurde zum grössten Theile von uns selbst dargestellt, nur ein Theil -*m*- Amidobenzoësäure von Kahlbaum bezogen, ebenso die zur Darstellung von -*o*- Amidobenzoësäure nothwendige Quantität Nitrosäure.

Die Nitrirung der Benzoësäure geschah mit geringer Abänderung im Wesentlichen nach der üblichen Methode, die Reduction der Nitrosäuren durchwegs vermittelst Zinn und Salzsäure. Bei der Oxydation des -*p*- Nitrotoluols zu -*p*- Nitrobenzoësäure erwies sich das Verhältniss 50 Grm. Nitrotoluol 250 Grm. Chromsäure, 110 Grm. Schwefelsäure und 450 Grm. Wasser als vortheilhaft, wobei nach 18stündigem Kochen vor dem Rückflusskühler das Toluol vollständig verschwunden und nahezu rein weisse Säure gebildet ist.

Die Versuche zur Synthese der Chinolincarbonsäuren wurden zuerst und in der verschiedensten Weise mit den -*m*- Derivaten der Benzoësäure ausgeführt, was ökonomische Rücksichten leicht begreiflich machen. Da ferner die hier gewonnenen Erfahrungen für den bei den anderen Isomeren eingeschlagenen Weg bestimmend waren, soll auch die Chinolincarbonsäure aus -*m*- Nitro- und -*m*- Amidobenzoësäure zuerst beschrieben werden. Um diese, so wie die anderen im Benzolkern carboxylirten Säuren von jenen isomeren Verbindungen zu unterscheiden, deren Carboxylgruppe am Pyridinringe sitzt, wird für die ersteren der Name Chinolinbenzcarbonsäure in Anwendung kommen.

Chinolinbenzcarbonsäure aus -*m*- Nitro- und Amidobenzoësäure.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Bildung dieser schwieriger erfolgt als die des Chinolins und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffseitenketten. Als 18 Theile Nitro-, 30 Theile Amidosäure mit 50 Theilen Glycerin und 40 Theilen englischer Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler vermittelst des Sandbades durch zwei Stunden erhitzt wurden, trat bei etwa 140—145° deutliche Reaction ein. Durch Ausfällen des mit Wasser verdünnten Kolbeninhaltes mit Aetzbaryt und Eindampfen des Filtrates krystallisirte aber reichlich das Barytsalz unveränderter Nitrosäure und aus dessen Mutterlauge fällte Kupferacetat

nicht minder erheblich Amidobenzoësäure. Günstiger war das Resultat, als statt 40 Theile Schwefelsäure 60 Theile genommen und das Erhitzen durch fünf Stunden fortgesetzt wurde. Schon nach vier Stunden enthält die saure Flüssigkeit nur Spuren durch Schütteln mit Aether ausziehbarer Substanz.

Das reichliche Auftreten von harzigen Producten bei der weiteren Verarbeitung führte schliesslich dahin, zum erst angeführten Verhältniss zurückzukehren, und nur das Erhitzen durch fünf Stunden beizubehalten.[1]

Erst nach vielen Versuchen gelang es, die Isolirung der gebildeten Säure ohne allzu grosse Verluste durchzuführen. Wenn der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt mit Aetzbaryt genau abgesättigt wird, ein Überschuss wurde stets vermittelst Kohlensäure beseitigt, so riecht das Filtrat vom Baryumsulfat auch bei vorsichtigem Eindampfen nach Chinolin, es scheiden sich braune schmierige Producte ab, und schliesslich krystallisirt nur eine kleine Menge stark verunreinigten Barytsalzes. Nicht besser erwies sich das Absättigen mit Kalkmilch, wo noch die Schwierigkeit dazu trat, das schwer lösliche Kalksalz der Carbonsäure vom Gyps zu trennen.

Als etwas vortheilhafter zeigte sich, die Lösung des rohen Barytsalzes mit Salzen der Schwermetalle zu fällen, von denen Blei, Kupfer und Silber in Anwendung kamen und das letztere wieder sich als am zweckmässigsten erwies. Hervorgehoben sei, dass immer und trotz versuchter Abhilfe alle drei erwähnten Niederschläge nach kaum minutenlangem Stehen, oft in kürzerer Zeit, merkliche Zersetzung erfuhren, welche Erscheinung dem Einflusse fremder Körper, vielleicht Zersetzungsproducten des Glycerins zugeschrieben werden muss. Sonach musste möglichst rasch filtrirt und ausgewaschen werden, was bei der voluminösen Beschaffenheit aller Niederschläge nur schwierig vollständig zu erreichen war. Die Niederschläge mit Wasser angerührt und mit

---

[1] Trotzdem bleibt ein nicht unbeträchtlicher Antheil der Amidosäure unverändert, der in den Mutterlaugen der Chinolincarbonsäure enthalten ist und bei der Schwierigkeit aus denselben reine Substanz darzustellen erst erkannt wurde, als die Arbeit schon weit fortgeschritten war. Demnach ist wohl ein grösserer Schwefelsäurezusatz als 40 Grm. zu empfehlen.

Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferten fast farblose Lösungen, die beim Eindampfen bald nachdunkelten und schliesslich wieder stark gefärbte Säure abschieden, die nur durch vorsichtige Sublimation oder im Wege der Salzsäureverbindung gereinigt werden konnte, welch letztere Art weit rascher und bequemer zum Ziele führt, wenn auch die bei der Sublimation erzielten Ausbeuten ziemlich gut zu nennen sind. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen liefert die rohe Säure nach zweimaliger Sublimation 50 Procent reines Product, wobei Chinolingeruch kaum merklich ist.

Bei den späteren Darstellungen wurden desshalb die Silberniederschläge in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und direct auf Salzsäureverbindung verarbeitet, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser oder Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten werden kann.

Ein Versuch, das Filtrat vom Baryumsulfat nach Zusatz von Salzsäure einzudampfen und so direct die erwähnte Verbindung zu gewinnen, lieferte das weitaus reinste Product, scheiterte jedoch in der Folge an der grossen Schwierigkeit, das Chlorbaryum zu trennen.

Aus den Mutterlaugen der angeführten salzartigen Verbindung der Chinolincarbonsäure eine isomere Säure zu isoliren, gelang nicht, es resultirten nach entsprechender Reinigung, bei der durch den nicht zu umgehenden Zusatz von Thierkohle sehr viel Substanz verloren geht, nur noch Gemische von Chlorhydraten der Amidobenzoësäure und der schon früher erhaltenen Chinolincarbonsäure, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und unter Benützung des Umstandes getrennt werden konnten, dass das letzte Salz in Salzsäure weit schwerer löslich ist als das erste und sich mit Wasser in seine Bestandtheile zerlegt, was bei dem anderen nicht der Fall.

Die freie Chinolinbenzcarbonsäure, die vorläufig ihrer Entstehung nach als Metasäure bezeichnet werden soll, stellt durch Sublimation erhalten ein überaus leichtes mikrokrystallinisches Pulver von blendend weisser Farbe dar, durch Eintragen der Salzsäureverbindung in Wasser und Auswaschen der abgesetzten Fällung mit heissem Wasser dargestellt ein körnig krystallinisches

Pulver. Sie ist in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff gar nicht, in Wasser nur spurenweise, in Alkohol sehr schwer, leicht in verdünnten Säuren und in Alkalien löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure vollständig, und zwar schon vor dem Schmelzen in weissen wollartigen Aggregaten, ihr Dampf riecht beissend. Rasch erhitzt, liefert sie Chinolingeruch, der besonders hervortritt, wenn sie mit überschüssigem Ätzkalk gemischt ist. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem Siedepunkte des Quecksilbers, bis zu dieser Temperatur erwärmt färbt sie sich bloss etwas dunkel und sublimirt theilweise. Sie enthält kein Krystallwasser, die bei 100° getrocknete Substanz bestätigte die durch die Synthese wahrscheinlich gemachte Zusammensetzung.

1. 0·2221 Grm. gaben 0·5662 Grm. CO_2 und 0·0785 Grm. H_2O.
2. 0·2208 „ „ 0·5625 „ „ „ 0·0815 „ „
3. 0·2570 „ „ 20·3 CC. N bei 20° C und 745·7 mm B.
4. 0·2987 „ „ 22·5 „ „ „ 20° C „ 752·0 mm B.

	Gefunden				Berechnet $C_{10}H_7NO_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	69·52	69·47	—	—	69·36
H	3·92	4·09	—	—	4·04
N	—	—	8·86	8·52	8·09

Die neutrale Lösung der Chinolinbenzcarbonsäure in Ammoniak liefert eine Reihe charakteristischer Reactionen, unter denen die mit Kobalt und Kupfersalzen besonders hervorzuheben sind. Silbernitrat: weiss, feinpulverig; Bleiessig: weiss, flockig; der Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch, löst sich in verdünnter Essigsäure, aus der dann wieder Wärzchen anschiessen; Chlorcalcium: fast augenblicklich weisse Nadeln; Chlorbaryum: auch bei grosser Concentration keine Fällung; Kobaltnitrat: nach einigem Stehen grosse rosarothgefärbte Prismen; Nickelnitrat: lichtgrüner Niederschlag, anfangs flockig, später krystallinisch; Kupferacetat: lichtgrün amorph, allmälig, besonders beim Erwärmen verwandelt sich die Fällung in schön blauviolette Krystalle.

Eisenchlorid: gelb flockig; Eisenvitriol: grünlich amorph; saures chromsaures Kali: gelbkörnig, der Niederschlag verändert sich nicht beim Kochen. Die Salzsäurelösung wird durch Platinchlorid gelb krystallinisch gefällt. Eisenvitriol verändert die in Wasser suspendirte Säure in keiner Weise.

Salze der Chinolinbenzcarbonsäure.

Silbersalz. Das wie oben beschrieben erhaltene Salz wird aus heissen Lösungen von etwas dichterer Beschaffenheit erhalten, es ist in Wasser sehr schwer löslich, im reinen Zustande vollkommen weiss, auch gegen Licht wenig empfindlich.

Das sorgfältig zwischen Filtrirpapier getrocknete Pulver enthält Krystallwasser.

0.3153 Grm. über H_2SO_4 getrocknet verloren 0,0354 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_2 + 2\,H_2O$.
H_2O...	11·22	11·38

0.2799 Grm. Trockensubstanz gaben 0.4376 Grm. CO_2, 0.0555 Grm. H_2O und 0.1070 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H\,6\,NO_2Ag$
C....	42·62	42·85
H ...	2·20	2·14
Ag ..	38·22	38·57

Kupfersalz. Das obenerwähnte blauviolette Salz besteht aus mikroskopischen Blättchen, die sowohl in Wasser wie in überschüssigem Kupferacetat unlöslich sind. Es entsteht auch, wenn eine mit Kupferacetat vermischte salzsaure Lösung der Säure mit Ammoniak versetzt wird, bis eben Blaufärbung eingetreten ist.

0.3088 Grm. bis 200° auf constantes Gewicht getrocknet verloren 0.0391 Grm.

0.2725 Grm. Trockensubstanz lieferten 0.4712 Grm. CO_2, 0.0687 Grm. H_2O und 0.0687 Grm. CuO.

Diese Zahlen entsprechen denen, die sich für das basische Salz $C_{10}H_6NO_2CuOH + 2\,H_2O$ berechnen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O...	12·66	12·47
C	47·15	47·52
H	2·80	2·47
Ca ...	24·88	25·18

Als die anfängliche amorphe Fällung, die allmälig das violette Salz liefert, alsbald mit verdünnter Essigsäure versetzt wurde, entstand allmälig ein grasgrünes Salz, das gleichfalls basischer Natur ist und 22·93 Procent Cu enthält.

Ein schön blattgrün gefärbtes Kupfersalz bildet sich, wenn die Salzsäure-Verbindung mit Kupferacetat längere Zeit gekocht wird; es gelang jedoch nicht die zum Theil freigewordene Carbonsäure vollständig ins Kupfersalz zu überführen, noch dies Gemenge durch Schlemmen vollständig zu trennen.

Calciumsalz. Die aus der gemischten Lösung des Ammonsalzes und Chlorcalcium ausfallenden Krystalle stellen homogene lange weisse Nadeln dar, die von Wasser schon in der Kälte merklich, in der Kochhitze noch reichlicher aufgenommen werden. Trotzdem die eingedampften Mutterlaugen ganz dieselbe Krystallisation lieferten, die auch bei verschiedenen Darstellungen dieselbe blieb, lieferte die Analyse zwar übereinstimmende, doch nur schwierig erklärbare Resultate.

Es sei noch erwähnt, dass dieselben Analysenergebnisse ein Salz lieferte, das durch längeres Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates bis zur Krystallisation bereitet war.

Die Verbindung nach der ersten Methode bereitet, enthält 9·29 Procent Krystallwasser, das beim Trocknen bis 200° entweicht. Das lufttrockene Salz enthält:

C ...	57·34	57·45	
H ...	4·24	4·05	
Ca ..	8·06	8·04	8·04

Nach dem zweiten Verfahren: C 57·13, H 4·06, Ca 8·16.

Diese Zahlen weichen von dem Procentgehalt, der sich für Neutralsalz verschiedenen Wassergehaltes berechnet, weit ab, und stimmen nur mit denen, die sich für eine Verbindung $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2 + 6H_2O$ ergaben, annähernd überein.

Ber: C : 57 19; H : 4·19; Ca : 7·63; H_2O : 10·28

Zahlen, welche einem Neutralsalz $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$ näher kommen, lieferte die Analyse eines Salzes, das durch Kochen der freien Säure mit wenig überschüssigem Ätzkalk und Ausfällen mit Kohlensäure bereitet war. Nach dem Eindampfen hinterblieb eine Kruste durchsichtiger Krystalle, die schon im Äusseren sich von den vorbeschriebenen unterschieden.

Gefunden Ca: 8·79 Procent: H_2O: 8·18 (durch Trocknen bis 190°, wo Zersetzung eintrat). Berechnet Ca: 9·50; H_2O·857.

Obige Formel verliert etwas an Bedenklichkeit, wenn man die Möglichkeit zugibt, dass der aminartige Charakter der Säure und damit die Fähigkeit, mit Säuren salzartige Verbindungen zu liefern, auch in ihren Metallverbindungen noch zur Geltung kommen kann.

Salzsäureverbindung. Dieser schon oben bei der Reindarstellung der Carbonsäure erwähnte Körper krystallisirt in langen farblosen Nadeln. Das Auftreten kleiner Wärzchen, das manchmal beobachtet wird, rührt meist von freier Carbonsäure her und kann durch Wiederauflösen nach Zusatz von Salzsäure beseitigt werden. Die Nadeln sind stern- oder radienartig vereinigt, trocken, ziemlich luftbeständig. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, scheidet sich der weitaus grösste Theil der Chinolinbenzcarbonsäure unter Freiwerdung von Salzsäure ab, (80 bis 90 Procent), salzsäurehältiges Wasser, sowie absoluter Alkohol lösen ohne Zersetzung zu bewirken und zumal in der Wärme leicht, während concentrirte Salzsäure nur sehr geringe Mengen aufnimmt. Die Doppelverbindung enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, bei höherer Temperatur entweicht auch die gebundene Salzsäure vollständig, ohne dass Verflüssigung eintritt.

1. 0·3034 Grm. verloren 0·0339 Grm. H_2O
2. 0·2964 „ lieferten 0·1851 „ AgCl

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl + 1\frac{1}{2}HO$
	1	2	
H_2O ..	11·17	—	11·46
Cl ...	—	15·44	15·07

0·2695 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0·1839 Grm. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl$
Cl..	16·87	17·05

Das Platinsalz krystallisirt aus den gemischten Lösungen nach einigem Stehen in schön gelben Kryställchen, die unter dem Mikroskop als strahlig gruppirte Blättchen erscheinen. Einmal gebildet, ist es in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

Die bei 100—110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

1. 0·2549 Grm. mit Bleichromat im Schiffchen verbrannt gaben 0·3006 Grm. CO_2 und 0·0528 Grm. H_2O.
2. 0·3181 Grm. lieferten 0·0826 Grm. Pt.
3. 0·3050 „ „ 0·3402 „ AgCl.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cl\,6\,Pt$.
	1	2	3	
C...	32·16	—	—	31·64
H...	2·30	—	—	2·10
Pt ..	—	25·96	—	26·04
Cl ..	—	—	27·59	28·08

Para — Chinolinbenzcarbonsäure.

Unter diesem Namen ist die aus der -*p*- Nitro- und -*p*- Amidobenzoësäure entstehende Carbonsäure des Chinolins zu verstehen. Bei der Gewinnung kam gleichfalls das für die Metasäure angegebene Verhältniss (40 Theile H_2SO_4) in Anwendung und ist hervorzuheben, dass die Umwandlung beider substituirter Benzoësäuren hier eine vollständige ist. Die Reindarstellung der entstandenen Säure ist hier insofern anders bewerkstelligt worden, als die Reactionsmasse nach dem Erkalten allmälig feine Krystalle absetzt, die endlich durch Absaugen und Waschen mit möglichst wenig Wasser, das sie sehr leicht löst, von der dicken Mutterlauge getrennt werden. Es ist dies eine

Schwefelsäureverbindung der gebildeten Carbonsäure, die vortheilhaft nach Überführung in das Chlorhydrat gereinigt und auf freie Säure verarbeitet wird.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation behandelt man, wie früher beschrieben wurde, indem die Schwefelsäure mit Ätzbaryt genau ausgefällt und aus dem Filtrat das schwer lösliche Silbersalz bereitet wird, das hier direct durch Kochen mit etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure umgesetzt und so wieder eine Salzsäureverbindung gewonnen wurde, deren Reinigung in der ebenfalls schon erwähnten Weise vor sich ging und die schliesslich mit Wasser zusammengebracht die freie Carbonsäure in krystallinischen Flocken abschied.

Die Zersetzung ist hier weit unvollständiger als bei der erstbeschriebenen Säure, so dass kaum die Hälfte freier Carbonsäure resultirt.

Die freie -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure stellt ein leichtes weisses Pulver dar, das unter dem Mikroskop vierseitige Täfelchen erkennen lässt, in Wasser ist sie gleichfalls, auch in der Hitze ausserordentlich schwer, doch leichter löslich als die Metasäure, was beim vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure zur verdünnten Lösung der Ammonsalze beobachtet werden kann. Etwas reichlicher wird sie zumal bei erhöhter Temperatur von Alkohol aufgenommen, sehr leicht von verdünnten Säuren und Alkalien. Im Röhrchen erhitzt, sublimirt sie schon vor dem Schmelzen und ist nahezu unzersetzt destillirbar. Bei sehr langsamer Sublimation bildet sie schöne dicke Prismen. Im Capillarrohr allmälig erwärmt, sintert sie bei 260°, erweicht um 280, um allmälig braun und erst bei 291—292 vollständig flüssig zu werden. Geringe Verunreinigungen vermögen den Schmelzpunkt um 10 und mehr Grade zu drücken.

In Wasser suspendirt, gibt sie weder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Farbenreaction. Ihr Ammonsalz reagirt mit Metallsalzlösungen folgendermassen: Silbernitrat: weisser Niederschlag, in der Hitze pulvrig, in der Kälte gelatinös; Kobaltnitrat röthlich flockige, Nickelnitrat grünlich flockige Fällung. Kaliumchromat: nach einigem Stehen gelbe körnige Krystalle. Kupferacetat: grünlichblau, wenig krystallinisch; Eisenchlorid: leberbraun flockig; Eisenvitriol: grünlich flockig; Chlorbaryum: fast

augenblicklich weisse kurze Nädelchen; Chlorcalcium: nach einigem Stehen scheiden sich weisse Krystallfäden ab.

Die -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, nach dem Trocknen bei 100° lieferte sie bei der Analyse aus 0·2085 Grm. Substanz 0·5272 Grm. CO_2 und 0·0770 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C...	68·96	69·36
H ..	4·10	4·04

Silbersalz. Dasselbe stellt sich in seinen Eigenschaften dem der Metasäure ganz an die Seite. Auf poröser Platte durch mehrere Stunden getrocknet, ist es krystallwasserfrei.

0·2696 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1033 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$
38·32	38·57

Kupfersalz. Um möglicher Weise die Bildung basischer Verbindungen zu vermeiden, geschah die Darstellung desselben nicht mit dem Ammonsalze, sondern mit der Auflösung der weiter unten noch näher beschriebenen Salzsäureverbindung in möglichst wenig heissem Wasser derart, dass rasch überschüssiges Kupferacetat eingegossen und so lange am Wasserbad erwärmt wurde, bis die anfangs amorphe Fällung krystallinisch geworden war. Der licht blaugrüne Niederschlag, der mikroskopische Blättchen bildet, mit Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet, lieferte bei der Analyse: 52·18% C, 3·71% H, 15·09 und 14·70% Cu und 7·8% Krystallwasser, das erst bei 180° vollständig entwich.

Es liegt also auch hier wieder ein basisches Salz vor, und zwar eines, das auf eine einfache Formel nicht zurückzuführen ist.

Berechnet für

$(C_{10}H_6NO_2)Cu+2H_2O$: C: 54·11; H: 3·60; Cu 14·29; $2H_2O$: 8·11%.

Calciumsalz. Durch andauerndes Kochen der in Wasser suspendirten freien Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von gefälltem Calciumcarbonat geht sie allmälig in Lösung und das Filtrat setzt schon bei ziemlicher Verdünnung weisse dünne Prismen ab, die bei fortschreitender Concentration sich noch vermehren. Sie sind in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heissem löslich.

0·281 Grm. verloren bis 270° erhitzt 0·0217 Grm. H_2O und lieferten 0·0847 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$.
Ca...	9·57	9·52
H_2O .	7·72	8·57

Salzsäureverbindung. Dieselbe kann in zwei verschiedenen Formen gewonnen werden. Einmal in langen durchsichtigen weichen Krystallnadeln, die schon beim längeren Verweilen in der Mutterlauge in die zweite Abart übergehen und die nur zuweilen und unter nicht ganz festgesetzten Bedingungen beobachtet wurden. Das andere Mal bildet sie ein weisses krystallinisches Pulver, das selten mit freiem Auge unterscheidbare, stets undeutlich ausgebildete Individuen enthält. Nur das letztere Salz wurde analysirt.

0·3071 Grm. Substanz verloren bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure 0·0248 Grm.

0·2555 Grm. lieferten 0·1615 Grm. AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl_1 + H_2O$.
ClH...	16·04	16·04
H_2O ..	8·07	7·91

Bei noch längerem Stehen über Schwefelsäure verliert die Verbindung allmälig Salzsäure.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen entspricht sie nahezu vollständig dem Salze der Metasäure, nur mit dem Unterschiede, dass sie durch Wasser weniger vollständig zersetzt wird. In sehr wenig kaltem Wasser löst sie sich vollständig, krystallisirt aber schon mit weniger Salzsäure aus, in mehr kochendem Wasser gelöst, krystallisirt nurmehr freie Carbonsäure aus, ebenso bildet sich letztere, wenn das Chlorhydrat mit viel kaltem Wasser übergossen einige Zeit stehen bleibt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt anfänglich in feinen kreuzförmig vereinigten Nadeln aus, die bald in grosse röthlichgelbe Blätter übergehen.

Bei nicht vollständiger Umwandlung gelingt es, durch vorsichtiges Erwärmen nur die ersteren aufzulösen und beim Wiederauskrystallisiren bloss blätterige Krystalle zu erhalten.

Auch dieses Chlorplatinat ist krystallwasserfrei.

0·2637 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0682 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet
25·86	26·04

Ortho- Chinolinbenzcarbonsäure.

Diese Säure entsteht aus der -*o*- Nitro- und Amidobenzoësäure unter denselben Bedingungen, wie die vorher beschriebenen Säuren und wurde das Verhältniss der Ausgangsmaterialien nur dahin abgeändert, dass auf 9 Grm. der Nitrosäure 15 Grm. Amidosäure, 20 Grm. Glycerin und 25 Grm. Schwefelsäure genommen, dafür aber nur 3 Stunden erhitzt wurde. Der durch die erhöhte Menge an wasserentziehendem Mittel beabsichtigte Zweck, die Amidosäure vollständig umzuwandeln und damit die Reindarstellung des Reactionsproductes zu erleichtern, wurde erreicht, ohne dass harzige Producte in erhöhtem Masse gebildet worden wären.

Die ersten Versuche schon lehrten, dass die bei den aus den -*m*- und -*p*- Benzoësäuren entstehenden Producten angewendete Methode hier zu noch grösseren Verlusten führen müsse. Diese Schwierigkeit liess sich in der Art vollständig umgehen, dass die in Wasser gelöste Reactionsmasse mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat am Wasserbade bis zum dünnen Syrup eingedampft wurde. Nach mehrstündigem bis mehrtägigem Stehen setzt dieser feine Nädelchen ab, die eine Verbindung der Chinolincarbonsäure mit Salzsäure sind und die nach Zusatz von Alkohol sich noch vermehren.

Die Menge derselben betrug zwischen 3—4 Grm., gerechnet auf die oben angeführten Quantitäten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus mit etwas Salzsäure versetztem sehr verdünntem Alkohol, schliesslich unter Zusatz von Thierkohle werden sie vollständig rein erhalten. Die Mutterlauge der ersten Roh-Krystallisation scheidet auch bei längerem Stehen nichts ab, eine noch etwas grössere Quantität des salzsauren Salzes kann

aber noch in der Weise isolirt werden, dass nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniak nahezu neutralisirt, dann in der Wärme mit Kupferacetat ausgefällt und der gut am Colirtuch ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer abermals concentrirt wird.

Die freie Carbonsäure kann hier nicht durch blosses Zersetzen ihrer Salzsäureverbindung vermittelst Wasser gewonnen werden, weil diese weit beständiger ist als die isomeren Verbindungen. Man verfährt desshalb zweckmässig derart, dass die eine Hälfte ihrer wässerigen Lösung mit Ammoniak bis zum vollständigen Verschwinden der ausgeschiedenen Nadeln versetzt und dann mit der andern wieder vereinigt wird. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei weicher Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden.

Die - *o* - Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt aus concentrirten Lösungen ähnlich der Benzoësäure in weissen weichen Nadeln, die aus verdünnten Lösungen federartig verästelt anschiessen. In kaltem Wasser ist sie merklich, weit leichter in heissem löslich und verhält sich in gleicher Weise gegen Alkohol. Sie wird sowohl von Alkalien wie Säuren leicht gelöst. Sie schmilzt im offenen Capillarröhrchen bei 186—187·5° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die wieder erstarrt, über der freien Flamme im Röhrchen erhitzt, beginnt sie erst nach eingetretener Verflüssigung merklich zu sublimiren und kann nahezu ohne Zersetzung verflüchtigt werden, wobei schwach reizende Dämpfe und nur schwacher Chinolingeruch auftreten.

Die wässerige Säurelösung gibt mit Eisenchlorid schwache Gelbfärbung, mit Eisenvitriol keine Reaction. Die mit Ammoniak neutralisirte liefert mit Silber und Bleisalzen weisse krystallinische Niederschläge, Kobaltsalze fällen fleischrothe äusserst feine Nädelchen, Nickel licht apfelgrüne Schüppchen, Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen, Kaliumbichromat lange gelbe Nadeln. Äusserst charakteristisch ist die Reaction mit Eisenvitriol, das die Ammonsalzlösung im ersten Moment dunkelpurpurroth färbt, worauf sich alsbald unter Entfärbung der Flüssigkeit ein purpurrothes bis purpurbraunes krystallinisches Pulver abscheidet.

Die -*o*- Chinolinbenzcarbonsäure krystallisirt wasserfrei, die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2438 Grm. lieferten 0·6172 Grm. CO_2 und 0·0920 Grm. H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C...	69·05	69·36
H...	4·19	4·04

Salzsäureverbindung. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, stellt dieselbe glänzende Prismen dar von meist schwachgelber Farbe.

Sie sind im Wasser schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, Zusatz von Alkohol, sowie von Salzsäure vermindert die Löslichkeit.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser und ergab bei der Analyse:

1. 0·2549 Grm. mit Silbernitrat zersetzt lieferten 0·1738 Grm. ClAg.
2. 0·2924 „ „ „ „ „ 0·1988 „ „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_7NO_2HCl$.
	1	2	
ClH ...	17·34%	17·11%	17·41

Beim Verdunsten der heiss bereiteten wässerigen Lösung obiger Verbindung schiessen allmälig grosse glänzende schwach röthlich gefärbte Prismen an, die ein basisches Salz sind.

0·2686 Grm. lieferten 0·093 Grm. ClAg.

0·2790 Grm. verloren bei mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure, endlich durch eine halbe Stunde bei 80°, 0.0220 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2HCl$
ClH.....	8·82%	8·72
H_2O	7·88%	8·60

Herrn Prof. von Lang verdanken wir die krystallographische Untersuchung dieser an die basischen Salze des Narceïn erinnernden Verbindung, der uns hierüber mittheilt:

Die Krystalle sind triklinisch; folgende Winkel wurden beobachtet.

$$100 \cdot 001 = 75° 50'$$
$$010 \cdot 001 = 68° 12'$$
$$100 \cdot 010 = 86° 5'$$

Ausgezeichnet spaltbar nach Fläche (001).

Platindoppelsalz. Die fast bis zum Kochen erhitzte Lösung der -*o*- Carbonsäure in verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Platinchlorid schon in der Hitze feine Nädelchen von orangegelber Farbe ab, die in Wasser sehr schwer, leichter löslich in heisser, nicht zu verdünnter Salzsäure sind, aus der sie nach dem Erkalten fast vollständig wieder und zwar als rothe Körner herausfallen. Dieses Doppelsalz entspricht seinem Löslichkeitsverhältniss, dem der Carbonsäure aus den Metabenzoësäuren, das gleichfalls in Wasser und verdünnten Säuren schwieriger löslich ist, als das der -*p*- Chinolinbenzcarbonsäure.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es lieferten nach dem Trocknen bei 100°:

0·2740 Grm. Substanz nach dem Verbrennen 0·0707 Grm. Pt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_7NO_2)_2H_2Cl_6Pt$
Pt....	25·80	26·08

Silbersalz. Durch Fällen der Säurelösung in Ammoniak in der Kälte erzeugt, fällt es als gallertartige durchscheinende Masse, die auch bei längerem Erwärmen nur schwer krystallinisch wird, in der Hitze und besonders aus verdünnter Auflösung erhält man es jedoch sogleich als weisses grobkrystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist und kein Krystallwasser enthält.

0.2770 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0·1068 Grm. Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NO_2Ag$.
Ag....	38·76	38·56

Kupfersalz. Die relativ leichte Löslichkeit der Säure in Wasser ermöglichte, dieses Salz in der so oft angewendeten Art

durch Vermischen einer Kupferacetatlösung mit der freier Säure darzustellen. In der Kälte fällt ein amorpher, bläulicher Niederschlag aus, der besonders beim Erwärmen allmälig in feine Nädelchen von lichthimmelblauer Farbe übergeht. Letztere entstehen augenblicklich, wenn die Bereitung des Salzes mit kochenden Flüssigkeiten vorgenommen wird. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso im überschüssigen Fällungsmittel.

Zur Analyse wurde es auf poröser Platte an freier Luft getrocknet.

0·2864 Grm. gaben 0·5358 Grm. CO_2, 0·0994 Grm. H_2O und 0·0494 Grm. CuO.

0·1791 Grm. bis 240° getrocknet verloren 0·0211 Grm.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$	
		$+ 3\,H_2O$	$+ 3^1/_2\,H_2O$
C....	51·02	52·00	51·02
H ...	3·85	3·70	4·04
Cu...	13·77	13·75	13·47
H_2O .	11·77	11·71	13·40

Nachdem die Krystallwasserbestimmungen bei so hohen Temperaturen nur annähernde Genauigkeit besitzen, scheint der Krystallwassergehalt mit $3^1/_2$ Molekül fast wahrscheinlicher.

Calciumsalz. Die Darstellung desselben erfolgte in derselben Weise, wie es bei der - *p* - Säure beschrieben ist, es ist in Wasser leichter löslich und bildet kleinere Nadeln.

Die Analyse deutet darauf hin, dass hier eine krystallwasserfreie Verbindung von Neutralsalz mit freier Säure vorliegt.

Die gefundenen Zahlen (C : 64·27; H : 3·20; Ca 8·09 Procent) stimmen sehr annähernd auf eine Verbindung $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca)_2 + + C_{10}H_7NO_2$ (berechnet C : 63·7; H : 3·3; Ca 8·50 Procent) die, mit Krystallwasser, auch aus der Metasäure entstand.

Durch Kochen der freien Säure mit Ätzkalk resultirte merkwürdiger Weise genau dasselbe Salz; gefunden Ca: 7·96 Procent.

Die bisher veröffentlichten synthetischen Versuche in der Chinolinreihe wurden durchwegs mit correspondirenden Nitro-

und Amidokörpern unternommen und es konnte desshalb noch nicht endgiltig festgestellt werden, ob thatsächlich das Zusammenwirken beider nothwendig ist, oder ob die beobachteten günstigen Ausbeuten nicht etwa bloss zufälligen und nebensächlichen Umständen zu verdanken sind.

Eine Reaction, bei der das X in der Eingangs aufgestellten Gleichung nicht gleich, sondern im Nitrokörper verschieden von dem des Amidoderivates ist, musste hierüber Klarheit bringen, da unter der gemachten Voraussetzung sich zwei verschiedene Chinolinderivate bilden müssten.

Möglicherweise konnte auch ein praktischer Erfolg erzielt werden, wenn es sich ausführbar zeigte, bei allen derartigen Synthesen statt der schwierig rein darstellbaren Amidokörper durchwegs Anilin mit den verschiedenen Nitroderivaten in Reaction zu setzen.

Letztere Hoffnung hat sich bisher wenigstens nicht erfüllt, dafür ist die Richtigkeit der allgemeinen Reactionsgleichung bewiesen worden.

Metanitrobenzoësäure mit Glycerin, Schwefelsäure nach oben angeführten Verhältniss und der Menge Anilin erhitzt, die der Amidosäure äquivalent ist, lieferte nach dreistündigem Kochen und Verdünnen der Reaktionsmasse reichlich Chinolin, das allen seinen Eigenschaften nach erkannt und dessen Platindoppelsalz (berechnet 29·40, gefunden 29·34 Procent Pt aus Trockensubstanz) überdiess analysirt wurde.

In der Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Chinolins zurückblieb, liess sich allerdings in nur qualitative Reactionen gestattenden Mengen, doch mit aller Bestimmtheit die Metachinolinbenzcarbonsäure nachweisen.[1]

Ähnlich wie es der Eine von uns für das Nitrobenzol constatirt hatte (Skraup, Monatshefte II), zeigte es sich andererseits auch beim Erhitzen der Metanitrobenzoësäure mit Glycerin und Schwefelsäure ohne Zusatz eines Amides, dass Verkohlung eintritt und eine Chinolincarbonsäure höchstens spurenweise gebildet worden sein konnte.

[1] Zweifellos ist ein grosser Theil der gebildeten Carbonsäure beim Destilliren der alkalischen Flüssigkeit zerstört worden.

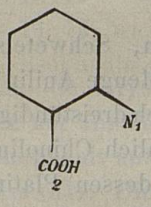
Übereinstimmend tritt die Wasserabspaltung, also die Bildung der Chinolinbenzcarbonsäuren um 145° ein, wie denn auch die Entstehung anderer Chinolinderivate so ziemlich bei derselben Temperatur vor sich geht.

Von den beschriebenen drei Carbonsäuren sind zufolge ihrer Entstehung zwei ihrer Constitution nach völlig klargestellt.

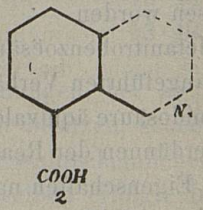
Nachdem sie sämmtlich mit Ätzkalk erhitzt Chinolin liefern, also zweifellos Chinolincarbonsäuren sind, muss die Schliessung des stickstoffhältigen Ringes auch wieder in der Orthostellung erfolgt sein, wie beim Chinolin und den Toluchinolinen, die ja nach des Einen von uns Untersuchungen dieselbe Dicarbopyridinsäure liefern, wie das Chinolin.

Diese ringförmige Bindung kann bei den *-o-* und *-p-* Derivaten der Benzoësäure stets nur in einer Art erfolgen, wie es nachstehende Zeichnungen einfach klarstellen:

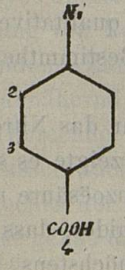
Nitro- oder Amido- Orthobenzoësäure.



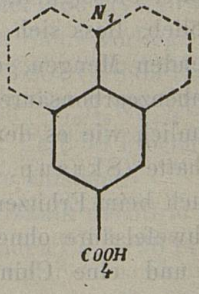
Orthochinolinbenzcarbonsäure.



Nitro- oder Amidoparabenzoësäure.

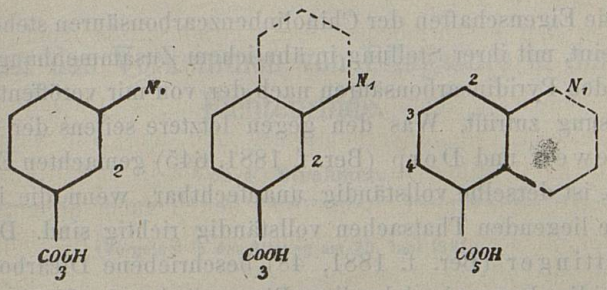


Parachinolinbenzcarbonsäure.



In der Orthoreihe ist überhaupt nur eine Bindungsweise möglich, in der Parareihe allerdings zwei, die aber zu identischen Producten führen.

Anders verhält es sich in der Metareihe. Wie die schematischen Figuren andeuten, können zwei verschiedene Säuren entstehen



von denen thatsächlich nur eine aufgefunden wurde, deren Constitution vorderhand zweifelhaft bleibt.

Es erscheint aber heute schon nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Metachinolinbenzcarbonsäure nicht ein Metaderivat, sondern ein solches der Stellung 1, 5 ist.

Die Orthochinolinbenzcarbonsäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht, die Parasäure fast gar nicht löslich, die erste schmilzt bei 187, die zweite bei 291°, die Salzsäureverbindung der vorgenannten wird von Wasser schwer, die der folgenden leicht zersetzt, Erscheinungen, die man wohl mit der Stellung der Carboxylgruppe zum Stickstoff in Zusammenhang bringen kann.

Mit der Annahme, dass die sogenannte Metasäure die Stellung 1, 5 besitzt, stehen dann ihre Eigenschaften mit denen der anderen zwei Säuren in bestem Einklang, denn sie ist die in Wasser schwerlöslichste, schmilzt über 350° und geht eine überaus lose Salzsäureverbindung ein, während im gegentheiligen Falle eine sprungweise Änderung der Eigenschaften isomerer Verbindungen vorläge, die mit sonst bekannten Thatsachen schwer in Übereinstimmung zu bringen ist.

Hierüber kann vielleicht eine Untersuchung des Naphthochinolins Sicherheit schaffen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Mallmann ausführt, da die durch Oxydation jener Base entstehende Chinolinbenzdicarbonsäure zweifellos die Stellung (1) 2, 3 besitzt, aus welchem Grunde die ungestörte Fortführung genannter Untersuchung vorbehalten bleibt.

Anmerkung.

Die Eigenschaften der Chinolinbenzcarbonsäuren stehen, wie es scheint, mit ihrer Stellung in ähnlichem Zusammenhange, wie es bei den Pyridincarbonsäuren nach der von mir veröffentlichten Auffassung zutrifft. Was den gegen letztere seitens der Herren Hoogewerf und Dorp (Ber. f. 1881. 645) gemachten Einwurf betrifft, ist derselbe vollständig unanfechtbar, wenn die ihm zu Grunde liegenden Thatsachen vollständig richtig sind. Die von H. Böttinger (Ber. f. 1881, 48) beschriebene Dicarbonsäure des Pyridins kommt in vielen ihrer Eigenschaften der Cinchomeronsäure so nahe, dass die Identität beider nicht ganz unmöglich ist und es wäre um so wünschenswerther, die einzige Thatsache, die direct gegen meine Auffassung der γ Pyridincarbonsäure als Parasäure spricht, aufzuklären, als ja H. Böttinger so ziemlich zu gleicher Zeit wieder dahin gelangte, meine Annahme zu bestätigen.

Skraup.

Über das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde.

Von **F. Strohmer,**
erster Assistent der Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzuckerindustrie in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Die Stammrinde von *Abies excelsa DC* ist in Oesterreich, namentlich in Böhmen, dann Ungarn und Deutschland das meist gebrauchte Gerbmaterial, auch in den anderen europäischen Staaten nimmt selbe neben der Eichenrinde in der Lohgerberei den ersten Platz ein. Trotz der grossen technischen Wichtigkeit, die nun dieses Material besitzt, ist bis jetzt die Fichtenrindengerbsäure, also das wirksame Agens der Fichtenrinde, noch nicht näher untersucht worden und ich habe mir daher im Laufe des vorigen Sommers die Aufgabe gestellt, die Fichtenrindengerbsäure rein darzustellen, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung zu studiren. Die Arbeit naht ihrem Abschlusse und hoffe ich bald in der Lage zu sein, über deren Resultate referiren zu können. Neben der Fichtenrindengerbsäure fand ich in reiner, botanisch bestimmter Fichtenlohe ebenso wie Etti (Monatshefte für Chemie der kaiserl. Wiener Akademie, 1880, pag. 266) in der Eichenrinde neben Eichenrindengerbsäure, Ellagsäure. Es scheint mir das Vorkommen dieses Oxydationsproductes der Gallussäure, welches den Hauptbestandtheil der Bezoare (gewisser Darmkonkretionen der wilden persischen Ziegen) bildet, interessant genug zu sein, hier mitgetheilt zu werden und zwar umsomehr, als es mir nicht gelungen, in der Fichtenlohe Gallussäure nachzuweisen.

Die Ellagsäure wurde auf folgende Weise gewonnen: 10 Kilogramm verriebener, vorher gereinigter Fichtenlohe wurden bei ihrer Verarbeitung auf Eichenrindengerbsäure zuerst dreimal mit Äthyläther zur Enfernung des Harzes extrahirt. Der Ätherauszug hinterliess beim Abdestilliren nur Harz und konnte die

Anwesenheit von Gallussäure neben diesem nicht nachgewiesen werden. Die Rinde wurde nachher mit Weingeist von 35° Tralles vollständig erschöpft und die weingeistige Gerbsäurelösung mit einem Gemenge von Essigäther und Äthyläther zu gleichen Theilen öfter ausgeschüttelt. Die durch partielles Abdestilliren gewonnenen weingeistigen Gerbsäurelösungen setzten einen gelblich-körnigen Niederschlag ab, welcher nach dem Filtriren, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurde. Ich vermuthete nach den Erfahrungen Etti's, dass diese Abscheidung Ellagsäure sei. Da dieselbe bei einer Prüfung nicht ganz frei von Asche war, sondern noch etwas Kalk enthielt, wurde dieselbe in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure und Alkohol wieder gefällt, nachher mit verdünntem Alkohol durch mehrmalige Decantation gereinigt, filtrirt und nochmals mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann gepresst und zuletzt unter der Exsiccator-Glocke lufttrocken gemacht.

Als 0·4615 Grm. der lufttrockenen Substanz bei 120° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden, verloren dieselben 0·0602 Grm. Wasser = 10·88 Perzent H_2O, was mit dem nach der Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ berechneten Betrage von 10·65 Percent H_2O nahe übereinstimmt.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2112 Grm. Substanz gaben 0·4316 Grm. CO_2 und 0·0354 Grm. H_2O oder in Percenten:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_6O_8$
C....55·74	C....55·63
H.... 1·86	H.... 1·99

Der gefundene Körper war demnach Ellagsäure.

Gallussäure konnte auch bei den späteren Operationen der Reindarstellung der Fichtenrindengerbsäure, welche hier zu erörtern kein Platz ist, nicht nachgewiesen werden, man muss daher annehmen, dass die Ellagsäure präexistirend in der Rinde von *Abies excelsa DC* vorhanden war.

Über die Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther.

Von **E. Scherks.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

Bei der Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich nicht beabsichtigt, das bei der Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther synthetisch entstehende Product zu studiren, es war vielmehr mein Bestreben, den Verlauf und den Mechanismus der erwähnten Reaction näher kennen zu lernen, oder wenigstens etwas zur Kenntniss derselben beizutragen.

Die bei der genannten Reaktion synthetisch entstehende Dimethylbernsteinsäure hat schon Wislicenus vor längerer Zeit dargestellt, wenn auch nicht näher beschrieben.[1]

Die Synthesen kohlenstoffreicherer Verbindungen aus halogensubstituirten kohlenstoffärmeren können, wie es auch meine Versuche zeigen sollen, nicht als glatte Reactionen bezeichnet werden, indem die im „molekularen Zustande" befindlichen Metalle auf die halogensubstituirten Verbindungen nicht nur synthetisch einwirken, sondern dieselben noch in anderer Richtung afficiren.

Erwärmt man ein Gemenge von α-Brompropionsäureäthyläther mit Zinkstaub auf etwa 120°, so tritt bei diesem Punkte eine stürmische Reaction ein. Es entwickelt sich hiebei reichlich ein, mit grün gesäumter Flamme brennendes, Gas, welches ich ursprünglich für Bromäthyldämpfe oder einen damit gesättigten Kohlenwasserstoff hielt. In Folge dieser Annahme vermuthete ich, dass ich es im vorliegenden Falle mit einer Reaction zu thun habe, die der Gladstone-Tribe'schen sehr ähnlich ist. Gladstone und Triebe liessen bekanntlich Jod und Aluminium (im Verhältniss wie diese Elemente Al_2Jd_6 bilden) auf den Äthyl-

[1] Berl. Ber. I.

äther der Essigsäure einwirken und erhielten dabei Jodäthyl und Aluminiumsalz.[1] Die folgende Gleichung erläutert diese Reaction:

$$6\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+Al_2+J_6=6C_2H_5J+Al_2(C_2H_3O_2)_6$$

Es erschien mir nun interessant genug, zu untersuchen, ob die Einwirkung von Zinkstaub auf den α-Brompropionsäureäthyläther einen, der Gladstone-Tribe'schen Reaction gleichen oder ähnlichen Verlauf hat, ob das entweichende Gas wirklich Bromäthyl enthält und welcher Natur die übrigen Reactionsproducte sind.

Zu diesem Behufe habe ich eine grössere Menge des α-Brompropionsäureäthyläthers dargestellt und will denselben, da er nur einmal und nach einer anderen Methode dargestellt wurde,[2] ganz kurz beschreiben.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung diente von Kahlbaum bezogene und durch fractionirte Destillation gereinigte Propionsäure. Diese wurde mit Brom in Röhren eingeschmolzen und durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 130—140° C. in α-Brompropionsäure übergeführt. Die so gewonnene Säure wurde hierauf wieder durch Destillation gereinigt und nur der um 200° siedende Antheil zur Ätherification verwendet.

In das Gemisch von gleichen Volumtheilen absoluten Alkohol und α-Brompropionsäure wurde Chlorwasserstoffgas so lange eingeleitet, als noch etwas absorbirt wurde. Ist auf diese Art genügend gesättigt worden, so scheidet sich die Flüssigkeit, auch ohne vorhergehenden Wasserzusatz, in zwei Schichten, wovon die untere aus dem specifisch schweren gebromten Äther besteht. Derselbe wurde nun mit Wasser gewaschen, mit CaCl getrocknet und schliesslich der fractionirten Destillation unterworfen.

Der so gewonene und gereinigte Äther stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von anfangs angenehm obstartigem Geruch, der jedoch bei längerem Einathmen stechend wird und zu Thränen reizt. Am Lichte färbt er sich nach längerer Zeit gelb.

[1] Gladstone und Tribe. Berl. Ber. IX. 1134.

[2] Henry, Liebig's Annalen CLVI. 174.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·827 Substanz gaben 0·866 AgBr = 0·367 Br.

II. 0·548 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·665 CO_2 und 0·243 H_2O.

III. 0·2435 Substanz gaben 0·293 CO_2 und 0·1015 H_2O.

Berechnet für $C_2H_4.Br.CO.OC_2H_5$		Gefunden I.	II.	III.
Br...	44·20 Perc.	44·35 Perc.	—	—
C ...	33·14 „	—	32·97	32·92
H ...	4·97 „	—	4·93	4·62

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Methode zu 6·225 anstatt 6·268 gefunden.

Der Siedepunkt des Äthers wurde zu 158° uncorr. gefunden.

Einwirkung von Zinkstaub auf den α-Brompropionsäureäthyläther.

Je 20—30 Grm. des in der oben angegebenen Weise erhaltenen Äthers wurden in einem Kolben mit Zinkstaub gemischt, so dass des Ganze einen dicken Brei bildete. Der Kolben wurde hierauf mit einem Kühler verbunden, dessen anderes Ende in eine Vorlage bestehend aus einem unten kugelförmig erweiterten U-rohr mündete. Das andere Ende des U-rohres wurde dann mit einem Gasleitungsrohr und Kautschukschlauch versehen, bestimmt zum Auffangen des Gases in einem kleinen Glasgasometer. Vor dem Versuch wurde durch den ganzen Apparat Kohlensäure hindurchgeleitet und der Kolben mit dem Äther im Ölbade erhitzt. Noch weit unter dem Siedepunkte des Äthers findet eine heftige Reaction statt, so dass man das Ölbad rasch entfernen muss. Es entwickelt sich eine Menge Gas und alsbald destillirt auch Flüssigkeit in die Vorlage über.

Nachdem mehrere Versuche in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, wurde zur Untersuchung der Reactionsproducte geschritten. Was zunächst das Gas anbelangt, so brannte dasselbe mit blauer Flamme, wurde weder von Wasser noch Brom absorbirt, dagegen aber durch eine saure Auflösung von Kupferchlorur aufgenommen, aus welcher es durch Erwärmen wieder ausgetrieben werden konnte, und dann angezündet mit

rein blauer Flamme verbrannte. Das Gas scheint somit reines Kohlenoxyd zu sein. Die gesammelten Destillate wurden nun einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen und konnten mit Hilfe derselben in drei Fractionen getrennt werden: Eine sehr kleine —50°, eine ziemlich bedeutende ganz nahe bei 100° und schliesslich eine dritte bei 150—160° die aus noch unverändertem Äther bestand. Die niederste Fraction zeigte einen grossen Bromgehalt, war schwerer als Wasser und fing bei 40° an zu sieden. Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0·215 Grm. Substanz gaben 0·283 AgBr = 0·131 Br. d. i. = 60·09 Perc. Wenn nun auch der Bromgehalt etwas zu gering ist, um die ganze Fraction für Bromäthyl zu erklären, so kann doch angenommen werden, dass sie (in Anbetracht des Siedepunktes und des specifischen Gewichtes) zum grössten Theil aus Bromäthyl besteht, welchem etwas Propionsäureäther der nächsten Fraction beigemengt ist.

In der eben erwähnten Fraction bei 100° konnten nur höchst unbedeutende Spuren Brom nachgewiesen werden. Es ist eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, in Wasser etwas löslich und specifisch leichter als dasselbe.

Es war somit nicht schwer, darin den Äthyläther der Propionsäure zu erkennen.

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer gab folgende Zahlen:

I. 0·0483 Grm. Substanz verdrängten bei 17° und 752 Mm. 11·5 Cc. Luft.

II. 0·073 Grm. Substanz bei 20° C. und 735 Mm. 17·9 Cc. Luft.

Berechnet für $CH_3.CH_2.COOC_2H_5$		Gefunden.	
Dichte	Mol. Grösse	Dichte	Mol. Grösse
5·530	102	I. 3·558	102·60
		II. 3·564	102·99

Es erübrigte nur noch die Untersuchung des Rückstandes im Destillationsgefässe. Neben viel Bromzink fand sich hier das Zinksalz einer complicirt zusammengesetzten organischen Säure vor. Der ganze Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausge-

laugt und das Bromzink mit Silberoxyd abgeschieden. Das Filtrat wurde mit SH_2 ausgefällt und im Wasserbade eingedampft, wobei ein saurer Syrup zurückblieb. Die äusserst geringe Menge desselben liess leider eine nähere Untersuchung nicht zu. Höchst wahrscheinlich war es die in untergeordnetem Maasse entstandene Dimethylbernsteinsäure.

Ich will nun die beobachteten Thatsachen nochmals zusammenfassen:

Das Auftreten von Bromäthyl lässt eine Ähnlichkeit mit der schon oben erwähnten Reaction von Gladstone und Tribe nicht verkennen und kann man sich dessen Abspaltung etwa nach folgender Gleichung vorstellen:

$$2CH_3 - CHBr - COOC_2H_5 + Zn = ZnBr_2 + \begin{matrix} CH_3 - CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \quad CH - COOC_2H_5 \end{matrix}$$

In zweiter Reihe wirkt das entstandene Bromzink auf den Äther ein:

$$\begin{matrix} CH_3 - CH - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 - CH - COOC_2H_5 \end{matrix} + ZnBr_2 = 2BrC_2H_5 + \begin{matrix} CH_3 - CH - CO.O \\ \\ CH_3 - CH - CO.O \end{matrix} > Zn.$$

Diese Darstellung der Reaction lässt auch die Ähnlichkeit mit der Reaction von Friedel und Crafts erkennen. Friedel und Crafts haben nachgewiesen, dass ausser Aluminium nur noch Zink, Eisen und Zirkon die von ihnen gefundenen Synthesen verursachen können und dass auch die Zinke'schen Kohlenwasserstoffsynthesen in der aromatischen Reihe auf vorher gebildetes $ZnCl_2$ zurückzuführen sind.

Am schwierigsten bleibt die Erklärung des Auftretens von Kohlenoxyd, doch glaube ich nicht weit zu fehlen, wenn ich annehme, dass das Kohlenoxyd im gegebenen Falle einer ähnlichen Reaction seinen Ursprung verdankt, wie sie Jahn[1] gelegentlich der Destillation von Methylalkohol über erhitzten Zinkstaub in neuester Zeit beschrieben hat. Unter ähnlichen Umständen dürfte auch Wasserstoffgas entstanden sein, welches die Reduction des

[1] Wiener Monatshefte I. 378.

gebromten Äthers zu einfachem Propionsäureäther bewirkte. Die hohe Temperatur der Jahn'schen Reaction ist in diesem Falle durch die grosse Reactionsfähigkeit des gebromten Körpers gegen Zinkstaub ersetzt.

Zum Schlusse habe ich vergleichshalber noch die Einwirkung von molekularem Silber auf den Äther versucht. Das Auftreten von Kohlenoxyd konnte ich in diesem Falle nicht constatiren, dafür aber Bromäthyl und Propionsäureäther, welche Angaben auch durch eine Arbeit von Hell und Mühlhäuser[1] bestätigt worden sind.

Nach Abdestilliren dieser leicht flüchtigen Producte konnte dem Rückstande eine ölige Flüssigkeit entzogen werden, die bei 230—235° siedete und deren Zusammensetzung einem Adipinsäureäther entsprochen hat:

I. 0·228 Grm. Sustanz gaben 0·491 CO_2 und 0·181 H_2O.
II. 0·307 „ „ „ 0·661 CO_2 „ 0·249 H_2O.

Berechnet für $CH_3 - CH(CH_3) - COOC_2H_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 59·40 Perc.	58·80 Perc.	59·27 Perc.
H = 8·91 „	8·83 „	8·99 „

[1] Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Berl. Ber. XIII. 473.

Beiträge zur Kenntniss des Catechins.

Von **C. Etti.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

Im Jahre 1876 veröffentlichte ich die Resultate einer Untersuchung über Catechin [1], bei welcher Gelegenheit von mir über die Constitution desselben eine Vermuthung ausgesprochen wurde, welche sich auf Resultate gründete, die ich bei Behandlung des Catechins mit schmelzendem Kaliumhydrat erhalten hatte, wobei Protocatechusäure und Phloroglucin gebildet worden waren. Seitdem belehrte mich das Verhalten der zwei Gerbsäuren, Kinoïn,[2] und Eichenrindengerbsäure,[3] dass bei dieser Operation Protocatechusäure und Phloroglucin als secundäre Produkte auftreten können.

Zugleich hat A. Gautier[4] in den letzten Jahren in mehreren Publicationen darauf aufmerksam gemacht, dass ihm verschiedene Catechine, die in ihrem Schmelzpunkte und Kohlenstoffgehalt, so wie in ihrer Löslichkeit in Wasser differiren, vorgekommen seien. Diese Wahrnehmungen veranlassten mich, eine nochmalige Untersuchung des Catechins vorzunehmen, das zu diesem Zwecke aus zwei von verschiedenen Pflanzen herrührenden Droguen dargestellt wurde, nämlich aus dem Würfel-Gambircatechu und dem Pegucatechu.[5] Die Catechine von diesen zwei Catechusorten unterscheiden sich von einander nicht, sie sind identisch

---

[1] Sitzb. d. kais. Akademie, October-Heft, 1876.

[2] Dieselbe. Juli-Heft 1878.

[3] Dieselbe. März-Heft 1880.

[4] Compt. rend. 85, 342 und 752. 68, 668.

[5] Diese Sorte Pegucatechu wurde mit der Bezeichnung „Elefantenmarke" aus Deutschland bezogen.

Von den Eigenschaften dieses Körpers, die mit den in den Handbüchern verzeichneten genau übereinstimmen, sind folgende, da sie bezüglich der Constitution des Catechins von Interesse sind, besonders hervorzuheben. Eine Lösung desselben in sehr verdünntem Weingeist wird, wie schon lange bekannt, durch Eisenchlorid grün gefärbt, nach kurzer Zeit verblasst sie und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, durch wenig zugesetzte Lösung von Na_2CO_3 entsteht eine blaue, auf weiteren Zusatz dieses Reagens eine violette bis rothe Färbung. Kurz gesagt, man erhält den Eindruck, als ob man eine Lösung von Brenzcatechin vor sich hätte. Anderseits entsteht, wenn man Catechin auf Fichtenholz bringt und mit concentrirter Salzsäure oder Essigsäure übergiesst, eine schön feurig rothe Färbung, wie wenn reines Phloroglucin vorläge.

Bei der Ausführung der Analyse des Catechins handelt es sich darum, bei welcher Temperatur dasselbe zu trocknen sei, denn das lufttrockene Catechin enthält, wie die zahlreich in der Literatur verzeichneten Analysen [1] und die darauf gegründeten Formeln zeigen, anhängendes Wasser von beliebiger, nicht bestimmter Quantität, beim Trocknen über 100° dagegen spaltet das Catechin Wasser ab. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, das eigenthümliche Verhalten des Catechins beim Erhitzen über 100° näher anzuführen, wie es von Anderen und mir übereinstimmend beobachtet wurde.

Mit der Untersuchung des Catechins aus dem Würfel-Gambircatechu haben sich hauptsächlich Neubauer,[2] Zwenger,[3] Kraut und van Delden[4], in letzterer Zeit A. Gautier,[5] C. Liebermann und Tauchert[6] abgegeben.

Zwenger trocknete zur Analyse das Catechin bei 100° und ich über Schwefelsäure, bis sich kein merkbarer Gewichtsverlust zeigte.

Bei der Verbrennung wurden folgende Werthe erhalten:

---

[1] Hlasiwetz, Sitzb. d. k. Akademie, Band 50, Abth. 2, pag. 527. Kraut und van Delden, Annal. d. Chemie und Pharm. 128, 285.

[2] Annal. der Chemie und Pharm. 96, 387.

[3] Dieselben. 37, 320.

[4] S. a. a. O.

[5] S. a. a. O.

[6] Berliner Ber. 13, 694.

	Catechin aus Gambircatechu	aus Pegucatechu	Zwenger Catechin aus Gambircatechu		
C	59·32	59·46	59·48	59·38	59·49
H	5·00	4·94	4·80	5·11	5·27

Es geht aus diesem hervor, dass das von mir dargestellte Catechin aus den beiden Droguen identisch ist, und dass Zwenger dasselbe Catechin in Händen hatte, während in meiner früheren, oben erwähnten Untersuchung augenscheinlich ein anderes Catechin vorlag, das im Mittel von 4 Analysen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 90°—100° 60·85% C und 4·92% H ergab.

Die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ verlangt

C.....59·66%
H..... 4·98%

womit die Zahlen sowohl der Analysen Zwerger's, als die der von mir ausgeführten gut übereinstimmen. Für die Molekulargrösse der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ spricht eine später zu beschreibende krystallisirte Azoverbindung.

Ich überzeugte mich öfters, dass das Catechin beim Trocknen bei 100°, ja schon bei 90° im Wasserstoffstrome viel leichter Wasser abspaltet. Aus diesem Grunde haben Kraut und van Delden[1], welche Catechin aus Gambircatechu bei 100° im Wasserstoffstrome trockneten, bei ihren Analysen einen höheren Kohlenstoffgehalt gefunden, der in sechs von ihnen ausgeführten Verbrennungen wahrscheinlich je nach der Länge der Zeit, die auf das Trocknen verwendet wurde, erhebliche Unterschiede zeigt. Sie erhielten:

C.....60·00 — 61·10%
H..... 5·13 — 5·18%

C. Liebermann[2] und Tauchert trockneten Catechin aus Gambircatechu bei 110° — 115° zur Analyse, bei welcher Temperatur ich zum Vergleiche Catechin ebenfalls behandelte.

[1] S. a. a. O.
[2] S. a. a. O.

Folgende Zusammenstellung der Analysenresultate zeigt die Übereinstimmung.

	C. Liebermann und Tauchert.		Catechin bei 110°—115° getr. aus Gambircat.	aus Pegucat.
C.....	60·85	60·48	60·86	60·79
H.....	4·89	4·96	4·78	4·87

Bei 140° schmilzt das Catechin, wobei es nicht mehr Wasser verliert, als das bei 110—115° getrocknete. Selbst nach 8stündigem Verbleiben bei 140° im Trockenkasten wurde keine weitere Gewichtsabnahme bemerkt. Löst man die geschmolzene rothe Masse in wenig kochendem Wasser, so krystallisirt Catechin unverändert heraus, wie aus folgender Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ersichtlich ist.

C.....59·60%
H..... 4·99%

Diese Beobachtung machte übrigens schon Zwenger, er schmolz Catechin vorsichtig in dünner Lage auf einer Glasplatte, ohne jedoch die Temperatur zu bestimmen. Nach dem Lösen der geschmolzenen Masse in kochendem Wasser erhielt er wieder unverändertes Catechin.

Trocknet man das geschmolzene und pulverisirte Catechin bei 150° — 160°, so verliert es noch eine ganz geringe Menge Wasser, so dass es sich in kochendem Wasser nicht mehr löst, es bleibt als bräunlich rothes, amorphes Pulver zum grössten Theil ungelöst, von verdünntem Weingeist wird es dagegen gelöst. Diese Lösung gibt nach dem Verdampfen keine Krystalle und wird jetzt durch Leimlösung gefällt. Eine Analyse der Substanz[1] ergab:

C.....61·28%
H..... 4·91%

welche Zahlen der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ entsprechen, die

C.....61·18%
H..... 4·82%

verlangt.

[1] Zwenger, s. a. a. O.

In der Formel $C_{36}H_{34}O_{15}$ spricht sich aus, dass 2 Moleküle Catechin bei 150°—160° getrocknet ein Molekül Wasser verloren haben und daher ein Anhydrid entstanden ist, das auch in den beiden Catechusorten vorkommt, und den eigentlichen Gerbstoff, das Phlobaphen (Catechugerbsäure), bildet.

Die aus dem Pegucatechu gewonnene Catechugerbsäure hatte folgende Zusammensetzung:

C.....60·99%
H..... 4·91%

Bei 170°—180° verliert das Anhydrid wieder ein Molekül Wasser, welchen Zweck man auch durch Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure erreicht. Das auf trockenem Wege dargestellte Anhydrid hatte folgende Zusammensetzung:[1]

C.....62·85%
H..... 4·74%

während die Rechnung für $C_{36}H_{32}O_{14}$ 62·80% C und 4·64% H verlangt.

Bei 190° — 200° schmilzt das Anhydrid nochmals unter starkem Aufblähen und unter Verlust von einem weiteren Molekül Wasser. Die Analyse ergab für diese Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_{13}$
C	64·61	64·48
H	4·51	4·48

Ein Anhydrid von dieser Zusammensetzung erhält man auch, wenn Catechin mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht wird. Überhaupt können aus dem hier besprochenen Catechin mit 59·66% Kohlenstoffgehalt durch Erhitzen für sich und durch Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure analoge Anhydride mit entsprechend niederem Kohlenstoffgehalte dargestellt werden, wie aus dem in meiner früheren Untersuchung erwähnten Catechin, welches 60·85% enthielt. Ich verweise daher in Betreff dieser Anhydridbildung der Kürze halber auf meine obenerwähnte

[1] S. Zwenger l. c.

Untersuchung vom Jahre 1876. Von den Anhydriden ist noch zu erwähnen, dass sie Fichtenholz unter Einwirkung von Salzsäure nach längerer Zeit blassroth färben, ganz ähnlich wie Phloroglucid, das Anhydrid des Phloroglucins. Auch gegen Alkalien, Bleiacetat, sowie gegen Zink und Schwefelsäure verhalten sich beide Catechine ganz gleich.

Um eine Verbindung zur Ermittlung der Molekulargrösse des Catechins herzustellen, wurde eine Beobachtung benützt, die Weselsky in den Berliner Berichten IX, 217 mittheilte. Er erhielt nämlich beim Vermischen einer wässerigen Lösung des Catechins mit Lösungen von Toluidinnitrat und Kaliumnitrit, wie bei Phloroglucin, einen rothen Niederschlag. Durch die nähere Untersuchung der aus Phloroglucin und Diazobenzolderivaten erhaltenen Verbindung haben später Weselsky und Benedikt (Berl. Ber. XII, 226.) nachgewiesen, dass dieselbe ein Azobenzolphloroglucin ist nach der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5—N = N \\ C_6H_5—N = N \end{matrix} \Big\rangle C_6H(OH_3)$$

Eine Azobenzolverbindung des Catechins von ähnlicher Constitution lässt sich nun auf folgende Weise darstellen. In eine wässerige, zwei Moleküle salzsaures Anilin enthaltende Lösung, die mit Salzsäure angesäuert wird, leitet man so lange salpeterige Säure, bis eine Probe davon anfängt, mit Stärke vermischte Jodkaliumlösung blau zu färben. Die Lösung des nun gebildeten Diazobenzolchlorids schüttet man in eine concentrirte Lösung von einem Molekül Catechin (Molekül = 362) in sehr verdünntem Weingeist, worauf ein krystallinischer rother Niederschlag entsteht, der nach 12 Stunden sich vollständig abgesetzt hat, dann auf einem Filter gesammelt, vollkommen mit Wasser ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird. Man löst ihn hierauf in starkem Weingeiste und filtrirt. Die Lösung durch Abdampfen oder Abdestilliren des Weingeistes geeignet concentrirt, setzt nach einiger Zeit dunkelrothbraune Krystalle ab und auf Zusatz von Wasser zur Mutterlauge fällt der Rest der noch in Lösung befindlichen Verbindung als rothgelber, krystallisirter Niederschlag heraus.

Über Schwefelsäure oder bei 90° — 100° getrocknet, ergab die Analyse für die Catechinazoverbindung folgende Zusammensetzung:

I. 0·2253 Grm. der dunkelrothbraunen Krystalle gaben 0·5198 Grm. CO_2 und 0·099 Grm. H_2O.

II. 0·2301 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 0·5304 Grm. CO_2 und 0·0971 Grm. H_2O.

III. 0·2508 Grm. der rothbraunen Krystalle gaben 0·579 Grm. CO_2 und 0·1093 Grm. H_2O.

IV. 0·2341 Grm. derselben Krystalle gaben 14·9 CC.N bei 34·2° C. und 750·1 Mm. Bar.

V. 0·228 Grm. des rothgelben Niederschlages gaben 15 CC.N bei 32° C. und 748 M. Bar.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{30}H_{26}N_4O_8$
C	62·92	62·86	62·96	—	—	63·16
H	4·88	4·68	4·84	—	—	4·56
N	—	—	—	9·83	10·15	9·82
O	—	—	—	—	—	22·46

Die empirische Formel $C_{30}H_{26}N_4O_8$ entspricht der aufgelösten

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5—N=N \\ C_6H_5—N=N \end{matrix}\right\rangle C_{18}H_{16}O_8$$

und dem Molekül $C_{18}H_{18}O_8$ für Catechin.

Die Azoverbindung ist luftbeständig, in Weingeist und Äther sowie in Alkalien leicht löslich, und färbt Seide bräunlichgelb.

Um die näheren Bestandtheile des Catechins kennen zu lernen, schloss ich 100 Grm. davon (aus Pegucatechu) mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) in Röhren ein und erhitzte bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur. Die Röhren öffneten sich ohne den geringsten Druck zu zeigen und ihr Inhalt bestand aus einer grossen Menge ungelösten rothen Anhydrids und einer rothgelb gefärbten Flüssigkeit, welche abfiltrirt mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der Ätherauszug hinterliess einen krystallisirten Rückstand, der sehr schwach sauer reagirte und in Wasser löslich

ist. Um die Gegenwart einer Säure zu constatiren, wurde die wässerige Lösung des Ätherrückstandes mit Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, hierauf CO_2 durchgeleitet und der Überschuss der letzteren durch Kochen am Rückflusskühler entfernt. Das von $BaCO_3$ Abfiltrirte wurde wieder mit Äther ausgezogen, die wässerige Lösung, mit A bezeichnet, wie weiter unten angegeben, behandelt. Der Ätherauszug hinterliess Krystalle, die durch einige Vorversuche als Brenzcatechin und Phloroglucin erkannt wurden. Um diese beiden Phenole von einander zu trennen und in reinem Zustande zu erhalten, wurde ihrer wässerigen Lösung Bleiacetat zugesetzt und hierauf von Ammoniakflüssigkeit so viel, dass sich noch eine schwach saure Reaction zeigte. Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Entbleien mit H_2S und Abdampfen Krystalle, die mit Thierkohle gereinigt, beinahe farblos erschienen, nur einen Stich ins Gelbliche hatten und alle Reactionen des Phloroglucins aufweisen. Sie schmecken rein süss, färben Fichtenholz unter dem Einflusse von Salzsäure schön feurig roth, enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, schmelzen bei 209°—210° und haben folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56·92	57·14
H	4·97	4·76
		Berechnet für $C_6H_6O_3+2H_2O$
H_2O	22·22	22·22

Der Bleiniederschlag wurde mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das vom Bleisulfate abfiltrirte mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess Krystalle, die als Öl überdestillirten und nach dem Erkalten zu einer rein weissen krystallinischen Masse erstarrten. Nach vorsichtiger Sublimation zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 102° und alle Reactionen des Brenzkatechins.

Die oben erwähnte wässerige Lösung A, welche die etwa vorhandenen Säuren an Baryum gebunden enthalten musste, trübte sich auf Zusatz von Schwefelsäure kaum, gab hierauf mit Äther ausgeschüttelt an diesen weiter nichts ab, als Spuren eines amor-

phen rothen Körpers (Catechinanhydrid). Eine Säure war demnach bei der angegebenen Reaction nicht gebildet worden.

100 Grm. Catechin (aus Gambircatechu) auf gleiche Weise mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre behandelt, lieferten ebenfalls nur Brenzcatechin und Phloroglucin.

Wird Catechin mit verdünnter Salzsäure in Röhren bis zu 180° erhitzt, so zeigt sich beim Öffnen derselben kein Druck. Jedoch erhält man in diesem Falle in der Lösung nur Brenzcatechin, indem wahrscheinlich Phloroglucin als schwerlösliches Phloroglucid vorhanden ist. Ich konnte letzteres jedoch aus der grossen Menge des vorhandenen rothen, ebenfalls unlöslichen Catechinanhydrids nicht abscheiden. Die Quantität des gewonnenen Brenzcatechins und Phloroglucins ist überhaupt sehr klein, da von je einem der Phenole nur ein bis zwei Percent erhalten wurde, die Hauptmasse des Catechins hatte sich eben in das rothe Anhydrid verwandelt.

Mit der sechsfachen Menge schmelzenden Kaliumhydrats liefert das Catechin, wenn die Einwirkung nur kurze Zeit dauert, so dass nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze eine grosse Menge braunen Niederschlages sich zeigt, blos Phloroglucin und Brenzcatechin, setzt man dagegen das Schmelzen fort, bis die Masse zu glimmen anfängt und nach dem Ansäuern der gelösten Schmelze nur eine geringe Menge von Ungelöstem vorhanden ist, so lässt sich etwas Protocatechusäure (6—7% offenbar durch eine secundäre Reaction entstanden) und wenig Phloroglucin mit Äther ausziehen.

Die trockene Destillation, wozu ich 400 Grm. Catechin verwendete, liefert ausser Brenzcatechin und Spuren von Phloroglucin keine andere Substanz.

Catechin mit Zinkstaub destillirt gibt geringe Mengen von Benzol, der grösste Theil der Substanz verkohlt.

Da das im Vorstehenden besprochene Catechin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck ausschliesslich Brenzcatechin und Phloroglucin als Spaltungsproducte lieferte, da ferner dieses Catechin die Reactionen sowohl von Brenzcatechin, als auch von Phloroglucin zeigt, während ähnliche Körper wie

Kinoïn, Maklurin, Quercetin, Phloridzin etc. etc., welche durch Vereinigung mehratomiger Phenole mit Säuren entstanden sind, die betreffenden Phenolreactionen nicht mehr geben, so halte ich die Annahme für berechtigt, dass im Catechin als nähere Bestandtheile nur Phloroglucin und Brenzcatechin in Betracht kommen.

Da nun weiter durch die Analysen des reinen krystallisirten Catechins, sowie durch die Zusammensetzung seiner Anhydride, ferner durch die ebenfalls krystallisirende Azobenzolverbindung die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ für das Catechin nachgewiesen ist, so scheint es wohl am angemessensten und durch die Constitution analoger, durch weitere Wasserabspaltung auch Leim fällende Anhydride liefender Substanzen gerechtfertigt, diese Formel $(C_{18}H_{14}O_6+2H_2O)$ zu schreiben, wornach das Catechin aus 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Brenzcatechin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, die dann allerdings mit der neuen Substanz vereinigt bleiben, entstanden wäre

$$2C_6H_6O_3+C_6H_6O_2 = \underset{\text{Catechin}}{(C_{18}H_{14}O_6+2H_2O)}.$$

Eine andere mögliche, aber, wie mir scheinen will, nicht bessere Erklärung der Formel $C_{18}H_{18}O_8$ wäre die Annahme, es liege eine Molekularverbindung von 2 Molekülen Phloroglucin mit 1 Molekül Brenzcatechin vor, ähnlich wie man solche Verbindungen schon bei verschiedenen Säuren (Benzoë-Zimmtsäure[1], Protocatechu-Paraoxybensäure[2]) beobachtet hat.

Synthetische Versuche, Catechin aus Phloroglucin und Brenzcatechin zu erzeugen, haben leider bisher zu keinem Resultate geführt. Zum Schlusse möchte ich noch aufmerksam machen auf die Beziehungen von demjenigen Catechin, über welches ich im Jahre 1876 berichtete, zu dem an diesem Orte besprochenen. Im ersteren wurde, wie schon erwähnt, durch die Analyse gefunden:

C.....60·85%
H..... 4·92%

[1] Kolbe und Lautemann. Annal. d. Chemie und Pharm. 119, 139.

[2] Hlasiwetz und v. Barth, Sitzb. der kais. Akad., Bd. 51, Februar-Heft (1865).

Aus diesen Zahlen habe ich damals die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ berechnet und das Catechin als ein mit hydrirter Protocatechusäure verbundenes Diphloroglucin angesprochen.

Nahezu ebenso gut passen die damals gefundenen Werthe, aber auch auf die Formel $C_{19}H_{20}O_8$, welche verlangt:

C.....60·64
H..... 5·32

Da beide Catechine ganz gleiche Eigenschaften besitzen, so kann eine grosse Verschiedenheit in der Constitution derselben nicht bestehen und ich bin daher geneigt, unter Adoptirung der letzten Formel für das früher von mir untersuchte Catechin, dieses für ein Methylderivat des im Vorliegenden beschriebenen zu halten. Leider konnte ich zur Prüfung dieser Ansicht trotz aller Mühe bis jetzt nicht mehr in den Besitz eines Catechu, welches mir das gewünschte Catechin mit dem Kohlenstoffgehalte von 60·64% lieferte, gelangen.

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper.

Von **J. Kachler.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professor A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1881.)

In meiner Arbeit über die Dinitrohephtylsäure[1] wurde ausgesprochen, dass die davon abgeleitete Mononitrohephtylsäure $C_6H_{11}(NO_2)O_2$ als eine Nitrocapronsäure aufgefasst werden müsse, und ich nahm mir vor, die vermuthete Constitution derselben womöglich durch eine Synthese dieser Säure zu bekräftigen. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Absicht unternommen wurden, um durch Verkettung der Moleküle des Nitroäthans und der Isobuttersäure oder ihres Äthers in Form ihrer Natrium-, respective Bromverbindungen, zu einer solchen Nitrosäure zu gelangen, hatten ein negatives Resultat, da die Umsetzungsbedingungen nicht erreicht werden konnten.

Ich entschloss mich nun, zunächst die Nitrirung der einfacheren Glieder der Fettsäurereihe zu versuchen. Da aber die Arbeiten von Lewkowitsch[2] sowohl, als auch eigene mit Isobuttersäure und Valeriansäure angestellte Versuche ergaben, dass eine directe Nitrirung der Fettsäuren durch Salpetersäure nicht gelingt, so glaubte ich, vielleicht durch Behandlung der gebromten Fettsäuren oder der gebromten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit Salpetersäure, solche nitrirte Fettsäuren zu erhalten.

Wenn auch diese letztere Hoffnung sich vor der Hand noch nicht verwirklichte, so lieferten die in dieser Richtung unternom-

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. Juliheft. 1877; Annal. Chem. 191, 143.

[2] Journ. pr. Chem. N. F. 20, 159.

menen Versuche doch zum Theile interessante Resultate, welche mich bestimmen, dieselben der Reihe nach zu veröffentlichen.

I. Monobromessigsäure und Salpetersäure.

Wird Monobromessigsäure mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure durch längere Zeit in einem hohen Glaskolben, der einen aufgeschliffenen Helm mit Kühler trägt, gekocht und später destillirt, so findet keine merkliche Einwirkung statt. Das Destillat ist nicht gefärbt und enthält nur Spuren von Brom; wird der Destillationsrückstand auf dem Wasserbade unter öfterem Wasserzusatz abgedampft, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, der über Schwefelsäure zu einer blättrigen Masse erstarrt, welche sich als unveränderte Bromessigsäure erweist.

Wird statt gewöhnlicher Salpetersäure rauchende Säure von der Dichte 1·5 verwendet, so scheint wohl eine Einwirkung stattzuhaben, da im Destillat sich etwas Bromwasserstoff nachweisen lässt. Im Rückstande jedoch wurde nur unveränderte Bromessigsäure, allerdings in etwas geringerer als der angewandten Menge gefunden.

Die Monobromessigsäure wird also selbst von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen und nur sehr langsam, wahrscheinlich zu Kohlensäure, Bromwasserstoff und Wasser oxydirt.

II. Äthylenbibromid und Salpetersäure.

Wenn man Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure in einem Destillationsapparate am Wasserbade gelinde erwärmt, so geht eine geringe Menge eines schweren schwarzbraunen Öles über, plötzlich erfolgt eine sehr heftige Reaction und es entweichen massenhaft rothe Dämpfe. Wird nun mehrmals mit neuen Mengen Salpetersäure, zuletzt mit Wasser destillirt, so erhält man im Destillate neben Salpetersäure ein nur wenig gefärbtes schweres Öl. Der Destillationsrückstand trübt sich mit Wasser nicht und liefert auf dem Wasserbade abgedampft, einen farblosen Syrup, der bald blättrig erstarrt. Die feste Substanz schmilzt nach dem Pressen bei 50—51° C. und

erweist sich nach ihren Eigenschaften[1] und nach der Analyse[2] als Monobromessigsäure.

$C_2H_3BrO_2$	Gefunden
Br.....57·55	57·14%

Das bei dieser Reaction übergehende Destillat besteht, wie schon erwähnt, aus einem besonders im Anfange sehr dunkel gefärbten Öle und einer sauren, wässerigen Flüssigkeit; letztere enthält neben Salpetersäure auch Bromwasserstoff. Das gefärbte schwere Öl wurde getrennt, durch Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging vollständig zwischen 131—137° C. über, wobei viel rothe Dämpfe entwichen. Das Destillat ist wieder dunkelbraun von stechendem Geruch nach Brom und stösst rothe Dämpfe aus. Durch Waschen mit verdünntem Ätzkali wird es farblos; im Waschwasser lässt sich viel salpetrige Säure und Brom nachweisen. Bei einer nochmaligen Destillation des entfärbten und wieder getrockneten Öles sind die ersten Tropfen des Destillates abermals braun gefärbt, die Hauptmasse geht jedoch bei 130—132° farblos über. Die Analyse der letzteren Fraction ergab, dass dieses Öl der Hauptsache nach unverändertes Athylenbromid sei.

$C_2H_4Br_2$	Gefunden
Br.....84·21	83·27%

Weiter wurden 2·4% Stickstoff gefunden, woraus anzunehmen ist, dass dem Äthylenbromid noch eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Verbindung beigemengt sei. Das erhaltene Öl erstarrt bei —2° C.

---

[1] In den Handbüchern über org. Chemie wird angegeben, dass die Bromessigsäure „unter 100°“ schmilzt; ich habe gefunden, dass die reine Säure gepresst und zerrieben im Capillarrohr bei 50—51° schmilzt.

[2] Der qualitative Nachweis des Broms in solchen Substanzen gelingt am raschesten durch Kochen mit verdünntem Ammoniak und nachheriges Ausfällen mit Silbernitrat und Salpetersäure. Dieses Verfahren ist auch für die quantitative Bestimmung des Broms gut anwendbar und genügt hiefür ein dreistündiges Kochen am Rückflusskühler. Wenig befriedigend sind in diesem Falle die Brombestimmungen nach Carius.

Untersucht man das bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Äthylenbromid zuerst und bei gelinder Wärme übergehende schwarzbraune Öl für sich, so findet man, dass dasselbe sehr flüchtig ist, fortwährend rothe Dämpfe ausstösst und sich mit Wasser zersetzt; dabei entsteht salpetrige Säure und Bromwasserstoff. Dieser Körper dürfte wahrscheinlich Nitrosylbromür NO.Br sein.

Wird das Äthylenbromid in der Weise mit rauchender Salpetersäure destillirt, dass man die bald eintretende heftige Reaction nicht durch Kühlung mässigt, so scheidet der Destillationsrückstand beim Vermischen mit Wasser noch viel unverändertes Bromid aus, während die saure Lösung neben der Bromessigsäure noch Oxalsäure enthält. Diese letztere krystallisirt nach dem Eindampfen zuerst aus.

Wenn man jedoch das Äthylenbromid mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure in einem recht hohen Gefäss, das mit einem Kühler verbunden ist, auf dem Wasserbade zunächst nur auf 60—70° C. erwärmt, die bald eintretende stürmische Einwirkung durch Eiskühlung so viel als möglich mindert, das Übergegangene zurückgiesst und nun bei kochendem Wasserbad mehrere Stunden erhitzt, so entweichen nur rothe Dämpfe von Stickoxyden, Brom und Bromwasserstoff. Die rückständige salpetersaure Lösung trübt sich mit Wasser nicht, enthält keine Oxalsäure, sondern nur Bromessigsäure. Gewinnt man diese Letztere durch Abdampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Auspressen des erstarrten Syrupes, so beträgt die Ausbeute 40 bis 60% der theoretischen Menge.

Wird jedoch die saure Flüssigkeit statt abzudampfen, stark mit Wasser verdünnt und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, so hinterlässt der Letztere einen bald krystallisirenden Syrup von Bromessigsäure, deren Menge jedoch gegen 96% der theoretischen Ausbeute ausmacht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich nun, dass das Äthylenbromid durch rauchende Salpetersäure bei Wasserbadhitze vollständig in Monobromessigsäure übergeführt wird, und dieselbe zweckmässiger Weise durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden kann. Da das Äthylenbromid nicht kostspielig und die Operation einfach ist, so dürfte sich diese Reaction als eine vor-

theilhafte Methode der Darstellung von Monobromessigsäure empfehlen.

III. Bromisobuttersäure und Salpetersäure.

Die Bromisobuttersäure $CBr(CH_3)_2COOH$ wurde bereitet, indem von Kahlbaum bezogene Isobuttersäure in kleinen Partien mit einem Molekül Brom in Röhren solange auf 140° C. erhitzt wurden, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Der Röhreninhalt wurde durch Erhitzen vom Bromwasserstoff befreit und erstarrte vollständig. Nach dem Pressen schmolz die Substanz bei 47° C.

Wird Bromisobuttersäure mit etwa der fünffachen Menge rauchender Salpetersäure in einem geeigneten Gefäss auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so tritt auch hier nach kurzer Zeit eine sehr stürmische Reaction ein, wobei unter reichlicher Entwicklung von rothen Dämpfen ebenfalls ein schweres dunkelbraunes Öl überdestillirt. Dieses Letztere sieht dem Brom sehr ähnlich, ist sehr flüchtig und wird vom Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung in Stickstoffoxyde und Bromwasserstoff zerlegt; ist also wahrscheinlich wieder Nitrosylbromür NO.Br.

Die rückständige salpetersaure Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit Wasser ein schweres gelbliches Öl aus, das sich in Kalilauge nur zum Theile löst. Die wässerige Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der nach einigen Tagen zum grossen Theile krystallisirt. Werden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, und da selbe in Wasser sehr leicht löslich sind, mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt, so erhält man feine farblose Nadeln, die bei 77—79° C. schmelzen, bromfrei sind und nach den Eigenschaften und nach der Analyse α-Oxyisobuttersäure $COH(CH_3)_2COOH$ sind.

	$C_4H_8O_3$	Gefunden
C	46·15	45·66
H	7·69	7·84

Durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Bromisobuttersäure wird also hauptsächlich α-Oxyisobuttersäure

gebildet, neben einem gelblichen schweren Öl, das brom- und stickstoffhaltig ist, sich beim Destilliren stark zersetzt, und der geringen Menge halber noch nicht genauer untersucht wurde.

In dem nicht krystallisirenden Theile des erhaltenen Syrups ist noch unveränderte Bromisobuttersäure neben einer stickstoffhaltigen Substanz enthalten.

Es scheint also, dass das tertiäre Brom der Bromisobuttersäure direct durch OH ersetzt wird.

Ich beabsichtige noch andere substituirte Fettkörper auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure zu untersuchen.

Über eine der α Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben.

Von Dr. **H. Weidel.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Vor einiger Zeit habe ich bei einer im Vereine mit Cobenzl [1] ausgeführten Untersuchung durch die Behandlung von Cichoninsäure mit Schwefelsäure die α Sulfocinchoninsäure erhalten, aus welcher wir eine Oxysäure und aus dieser ein Phenol des Chinolins gewonnen haben.

In der bezeichneten Abhandlung haben wir zum Schlusse hervorgehoben, dass, im Falle die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf die Cinchoninsäure bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, nicht die α Sulfosäure, sondern andere Producte gebildet werden. Diese Angabe muss ich insoferne rectificiren und erweitern, als sich durch die jetzt abgeschlossene Untersuchung gezeigt hat, dass in dem erwähnten Falle eine mit der α Sulfocinchoninsäure isomere Säure entsteht, welche die Bezeichnung β Sulfocinchoninsäure führen möge.

Diese Säure bildet sich nicht nur durch die Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Cinchoninsäure bei 250 bis 260° C., sondern auch wenn α Sulfocinchoninsäure mit einem an Schwefelsäureanhydrid reichen Vitriolöl während 8 bis 10 Stunden auf 260 bis 270° C. im geschlossenen Rohre erhitzt wird. Erstere Entstehungsart eignet sich weniger für die Gewinnung der neuen Sulfosäure, da in Folge von Zersetzungsvorgängen nur schlechte Ausbeuten erzielt werden und eine Trennung von der Phosphorsäure ohne namhafte Verluste nicht durchführbar ist. Mit besserem Erfolge aber bedient man sich für die Darstellung

[1] Monatshefte f. Chemie 1880, 844.

der Säure der zweiten Bildungsweise, welche bei Einhaltung nachfolgender Verhältnisse überraschende Resultate liefert.

4 Grm. getrocknete α Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Grm. starken Vitriolöls gemischt und 8 bis 10 Stunden lang auf 260 bis 270° C. erhitzt, nach welcher Zeit der Röhreninhalt in eine zähflüssige, braungelb gefärbte Masse verwandelt ist. Die Röhren enthalten geringe Mengen von schwefeliger Säure, wodurch ein kleiner Druck bedingt wird. Das Reactionsproduct lässt man in Wasser fliessen, in welchem es sich, falls die Umwandlung der α Säure vollständig erfolgt war, mit brauner Farbe, unter starker Erwärmung löst und welche Lösung selbst nach langem Stehen nichts Krystallinisches abscheidet; im gegentheiligen Falle aber schon nach wenigen Minuten ein Krystallmehl von unveränderter α Sulfosäure fallen lässt. Entsteht eine derartige Ausscheidung, so muss dieselbe vorher filtrirt werden und erst das Filtrat mit jenen Mengen von reinem kohlensauren Blei behandelt werden, welche unzureichend sind, um alle Schwefelsäure zu binden.[1] Am vortheilhaftesten ist es, ungefähr den zehnten Theil der gesammten Schwefelsäure in der Lösung zu belassen. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Bleies, welches auch die Hauptmenge der färbenden Substanz enthält, wird die Flüssigkeit am Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht. Beim Abkühlen schon scheiden sich lange, feine, zu Büschel vereinigte Nadeln der β Sulfocinchoninsäure ab, die nur schwach bräunlich gefärbt sind. Sobald keine Vermehrung der Krystalle eintritt, was in der Regel schon nach wenigen Stunden der Fall ist, werden dieselben von der stark schwefelsauren Lauge durch Absaugen getrennt. Aus dieser kann noch eine kleine Quantität der β Säure erhalten werden, wenn neuerdings das partielle Absättigen vorgenommen wird. Die allerletzten Reste der Mutterlauge trocknen gummiartig ein und enthalten eine oder mehrere schwefelhältige Substanzen, die jedoch nicht in reine Formen zu bringen waren, so dass auf eine nähere Untersuchung dieses ohnehin geringen Theiles verzichtet wurde.

[1] Sättigt man vollständig ab, so wird das Bleisalz der Sulfosäure seiner Schwerlöslichkeit halber von dem ausfallenden schwefelsauren Blei mitgerissen, so dass man unter Umständen kaum nennenswerthe Mengen der Säure aus dem Filtrate gewinnt.

Die verschiedenen Krystallisationen werden vereint, behufs Reinigung in Wasser gelöst und mit einer kleinen Menge einer verdünnten Bleiessiglösung in der Wärme versetzt, wodurch die noch anhaftende Schwefelsäure und die färbende Substanz entfernt wird. Die von dem unbedeutenden Niederschlag filtrirte nur schwach gelb gefärbte Lösung wird fast vollständig entfärbt, wenn der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Das vom Schwefelblei getrennte und zur Krystallisation eingedampfte Filtrat, erstarrt schon nach kurzer Zeit zu einem Magma von gelblichweissen, prächtig glänzenden, wavellitartigen Nadeln, welche nur ein- bis zweimal aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen farblos zu werden.

Ich habe mich vergeblich bemüht, grössere, messbare Krystalle der Säure herzustellen, um auch einen krystallographischen Vergleich dieser Substanz mit der so schön und leicht krystallisirenden α Sulfocinchoninsäure zu ermöglichen.

Die reine β Sulfocinchoninsäure stellt ein Haufwerk von farblosen feinen Nadeln dar, welche leicht von warmem, etwas schwieriger von kaltem Wasser gelöst werden; ebenso verhält sie sich gegen Alkohol.

Die β Säure kann so wie die α Sulfosäure hohen Temperaturen ausgesetzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, schliesslich bräunt sie sich, bläht sich ohne eigentlich zu schmelzen auf und verbrennt endlich unter Rücklassung einer porösen Kohle. Die Säure hat einen intensivbitteren Geschmack und reagirt auf Lakmus stark sauer. Die wässerige Lösung derselben wird durch Bleizucker weder in der Kälte noch in der Wärme gefällt. Bleiessig hingegen erzeugt einen voluminösen Niederschlag, welcher sowohl im Überschusse des Fällungsmittels als auch in Bleizucker löslich ist. Essigsaures Kupfer zu einer siedenden concentrirten Lösung der Säure gebracht, ruft einen schön krystallinischen lichtblauen Niederschlag hervor. Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, krystallinischen, lichtbeständigen Niederschlag. Durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum wird weder die wässerige, noch die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gefällt.

Die β Sulfocinchoninsäure enthält Krystallwasser, welches etwas über 100° leicht und vollständig entweicht.

Die Analysen der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure ergaben:

I. 0·2983 Grm. Substanz gaben 0·5238 Grm. Kohlensäure und 0·0820 Grm. Wasser.

II. 0·3374 Grm. Substanz gaben 0·3094 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2667 Grm. Substanz gaben 13·7 CC. Stickstoff bei 26·8° C. und 748·4 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III
C	47·88	—	—
H	3·05	—	—
S	—	12·59	—
N	—	—	5·58

Diese Zahlen sind in vollster Übereinstimmung mit den für eine Monosulfocinchoninsäure berechneten,

	Gefunden	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C	47·88	47·43
H	3·06	2·76
S	12·59	12·64
N	5·58	5·53.

Die Krystallwasserbestimmungen der lufttrockenen Substanz ergaben Werthe, welche beweisen, dass die β Sulfocinchoninsäure mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·4708 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0619 Grm. Wasser.

II. 0·3028 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0361 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2 + 2H_2O$
H_2O	13·14	11·92	12·45.

Die Umwandlung der α in die β Sulfocinchoninsäure, welche an die bekannte Umlagerung der Phenolortho — in die Phenolparasulfosäure erinnert, erfolgt auffallend glatt, denn ich erhielt aus 40 Grm. der α Säure 28·8 Grm. β Sulfosäure, was einer

Ausbeute von 72 Percenten gleichkömmt — und es dürfte daher wohl kaum eine derartige Wanderung im Molekül beobachtet worden sein, welche in quantitativer Hinsicht so günstige Resultate liefert. Neben der β Sulfocinchoninsäure entstehen nur geringe Quantitäten von humösen Zersetzungsproducten und kleine Mengen einer wie schon erwähnt syrupösen schwefelhältigen Substanz, welche sauere Eigenschaften besitzt, die aber allen Reinigungsversuchen widerstand.

Eine Anzahl von Salzen, die ich dargestellt und analysirt habe, um für die Verschiedenheit der beiden Sulfosäuren Anhaltspunkte zu gewinnen, haben auch die angegebene Formel bestätigt.

Ammonsalze. Das Ammonsalz der α Sulfocinchoninsäure ist durch seine Fähigkeit leicht in grossen, messbaren monoklinen Tafeln zu krystallisiren ausgezeichnet. Ich beabsichtigte auch aus der β Säure messbare Individuen des Ammonsalzes darzustellen, musste aber nach vielen Versuchen, wobei die Krystallisationsbedingungen vielfach geändert wurden, von meinem Vorhaben abstehen, da grössere Krystalle nicht zu erhalten waren und das Salz schon beim Eindampfen unter der Luftpumpe zerlegt wurde. Wird nämlich die mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzte Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure concentrirt, so krystallisiren feine, weisse, seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche wie die Analyse gezeigt hat, nicht das erwartete neutrale, sondern das sauere Ammonzalz der β Sulfocinchoninsäure darstellen. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz (vorher wurde constatirt, dass bei dieser Temperatur kein Ammoniak abgegeben wird) ergab:

I. 0·2654 Grm. Substanz gaben 0·4365 Grm. Kohlensäure und 0·0962 Grm. Wasser.

II. 0·2607 Grm. Substanz gaben 0·2276 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(S(NH_4)O_3)NO_2$
C.....	44·85	—	44·44
H.....	4·03	—	3·70
S.....	—	11·99	11·85.

Das lufttrockene Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie die bezüglichen Bestimmungen zeigen.

I. 0·3047 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0348 Grm. Wasser.

II. 0·2932 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6(SNH_4O_3)NO_2+2H_2O$
H_2O	11·42	11·08	11·76.

Baryumsalz. Diese Verbindung wurde durch Absättigen einer verdünnten, siedend heissen wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt hergestellt. Nach dem Abdampfen schied sich das Salz in mikroskopischen, kleinen abgestumpften Prismen ab, die, einmal ausgeschieden, kaum mehr in Wasser aufzulösen waren. Auch das Baryumsalz konnte nicht, wie die entsprechende Verbindung der α Sulfocinchoninsäure, in messbaren Krystallen gewonnen werden. Das Salz enthält Wasser, welches erst bei 250° vollständig entweicht. Die Analyse ergab:

I. 0·4010 Grm. Substanz gaben 0·4498 Grm. Kohlensäure und 0·0590 Grm. Wasser.

II. 0·3134 Grm. Substanz gaben 0·1800 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3745 Grm. Substanz gaben 0·2229 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_5BaSNO_5$
C	30·60	—	—	30·93
H	1·63	—	—	1·29
S	—	7·88	—	8·25
Ba	—	—	34·99	35·33.

Die Wasserbestimmung ergab einen Werth, welcher für 1 Molekül Krystallwasser stimmt:

0·4269 Grm. Substanz verloren bei 250° 0·0217 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	$C_{10}H_5BaSNO_5+H_2O$
H_2O	5·08	4·43

Bleisalz. Wird die ziemlich verdünnte Lösung der Säure in der Siedhitze mit kohlensaurem Blei neutralisirt und hierauf eingedampft, so scheiden sich bei hinreichender Concentration nach dem Abkühlen prächtig perlmutterglänzende, kleine, unregelmässig begrenzte Blättchen des Salzes ab, welche auch kaum wiederauflöslich in Wasser sind. Es enthält Wasser, welches etwas über 100° C. sich verflüchtigt.

Die Analysen der bei 150° getrockneten Substanz gaben folgende Werthe:

I. 0·3344 Grm. Substanz gaben 0·1761 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·3280 Grm. Substanz gaben 0·2141 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5$
S	7·23	—	6·99
Pb	—	44·59	45·08

Die Wasserbestimmungen ergaben 4 Moleküle für das lufttrockene Salz.

I. 0·4288 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0592 Grm. Wasser.

II. 0·3802 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0·0522 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5PbSNO_5 + 4H_2O$
H_2O	13·80	13·72	13·58.

Wie aus der α Sulfocinchoninsäure, so kann auch aus der β Säure durch die

Einwirkung von Ätzkali

eine Oxychinolincarbonsäure dargestellt werden. Zu diesem Behufe trägt man 10 Grm. der Sulfosäure in die fünffache genau gewogene Menge Ätzkali, welches in wenig Wasser gelöst ist, ein

und erhitzt. Sobald alles Wasser verdampft ist und das eigentliche Schmelzen zu beginnen anfängt, ist auch die Umsetzung schon erfolgt und man darf, um die Ausbeute nicht zu schädigen, nicht weiter erhitzen. Für das Erkennen des Endes der Einwirkung dienen noch folgende Anhaltspunkte. Die Schmelze ist anfänglich lichtgelb gefärbt und wird allmälig eigelb, eine herausgenommene Probe muss mit Schwefelsäure versetzt reichlich schwefelige Säure entwickeln, die Reaction ist von unbedeutendem Schäumen begleitet. Die Schmelze wird zur Gewinnung der neuen Säure in wenig Wasser gelöst und hierauf mit der zur genauen Neutralisation des Kalis erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt. Nun fällt schon in der Hitze das schwefelsaure Kali und die Oxysäure heraus, durch Abkühlen mittelst Eis kann fast die ganze Säure zur Abscheidung gebracht werden. Die krystallinische Ausscheidung wird, nachdem die Flüssigkeit durch Absaugen entfernt ist, mit grossen Mengen Alkohol in der Siedhitze extrahirt. (Die Entfernung des schwefelsauren Kalis kann auch durch kaltes Wasser, in welchem die Oxysäure kaum löslich ist, vorgenommen werden, doch ist das Product dann schwieriger zu reinigen.) Nach dem Abjagen des Alkohols hinterbleiben lichtgelb gefärbte Krusten der β Oxycinchoninsäure, die nun öfters aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, da ein Entfärben mit Thierkohle kaum einen wahrnehmbaren Effect hat. Dieses Umkystallisiren ist, da die Säure äussert schwer löslich ist, eine mühevolle Arbeit. Nach dem fünften bis sechsten Umkrystallisiren erhält man die β Oxyninchininsäure in kleinen, gelblichweissen, blättchenförmigen, glitzernden, mikroskopischen, rautenförmigen Krystalltafeln, welche dem monoklinen System angehören dürften. Die Säure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, selbst heisses Wasser nimmt nur wenig von ihr auf, auch durch Alkohol wird sie nur schwierig in Lösung gebracht. Eisessig sowie Mineralsäuren lösen sie in der Wärme verhältnissmässig leicht auf. Beim Erhitzen für sich sublimirt vorerst ein kleiner Theil der Säure, dann schmilzt sie unter theilweiser Zersetzung und verflüchtigt sich vollständig. Ihr Schmelzpunkt wurde im geschlossenen Röhrchen bestimmt, konnte aber nicht genau ermittelt werden, da er höher als 315° C. ist; ungefähr dürfte er um 320° C. liegen.

Die wässerige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber erst nach einigen Minuten weiss krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig eine gelbliche Fällung, die in einen grossem Ueberschusse des Reagens auflöslich ist. Eisenchlorid oder Eisenvitriol färben die Lösung der Säure nicht.

Die Säure enthält Krystallwasser, welches sich langsam bei 100°, leicht aber bei 105° verflüchtigt. Die Analysen der getrockneten Säure ergaben für die Formel $C_{10}H_7NO_3$ stimmende Zahlen.

I. 0·2471 Grm. Substanz gaben 0·5722 Grm. Kohlensäure und 0·0847 Grm. Wasser.

II. 0·3057 Grm. Substanz gaben 21·1 CC. Stickstoff bei 24° C. und 748·6 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3$
C	63·15	—	63·48
H	3·81	—	3·70
N	—	7·63	7·40.

Die lufttrockene Säure enthält ein Molekül Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I. 0·6457 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0571 Grm. Wasser.

II. 0·4211 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0379 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_7NO_3 + H_2O$
H_2O	8·84	9·00	8·69.

Die Ausbeute an β Oxycinchoninsäure ist, wenn man gerade den richtigen Moment des Schmelzens trifft, sehr gut und kommt nahezu der berechneten Menge gleich.

Die β Oxycinchoninsäure verbindet sich, sowie die α Säure, sowohl mit Basen als auch mit starken Säuren. Von Verbindungen habe ich untersucht:

Das **neutrale Baryumsalz,** welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und daher dargestellt werden kann, wenn man

zu der in siedendem Wasser suspendirten Säure kohlensauren Baryt bringt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein, welches durch Verjagen des Lösungsmittels in Form von gelblichweissen, undeutlich krystallinischen Krusten erhalten wird.

Eine Baryumbestimmung in dem zur Gewichtsconstanz getrockneten Salze ergab:

0·3807 Grm. Substanz ergaben 0·1712 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theile:

	$\underbrace{C_{10}H_7BaNO_3}$
Ba.....26·44	26·70

Salzsäureverbindung. Die β Oxycinchoninsäure löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen leicht auf, lässt man die Lösung einige Stunden stehen, so scheidet sich ein Haufwerk von feinen, schwachgelb gefärbten, stark glänzenden Krystallnadeln ab, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Salzsäureverbindung wird durch Wasser vollkommen zerlegt, auch beim Erhitzen derselben tritt theilweise Zersetzung ein.

Eine Chlorbestimmung, welche mit der lufttrockenen Substanz ausgeführt wurde, ergab

0·3216 Grm. Substanz gaben 0·1819 Grm. Ag Cl.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_{10}H_7NO_3 + HCl + H_2O}$
Cl.....13·98	14·46.

Salzsaure Platindoppelverbindung. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit concentrirter Platinchloridlösung versetzten Lösung der β Säure in starker Salzsäure ab, wenn man dieselbe einige Zeit stehen lässt. Die Verbindung erscheint in gelbgefärbten, kleinen, glänzenden, anscheinend monoklinen Tafeln, welche durch Wasser zerlegt werden. Sie enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·4716 Grm. Substanz gaben 0·1173 Grm. Platin.
II. 0·3019 „ „ „ 0·3290 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_{10}H_7NO_3 + HCl) + PtCl_4$
Pt.....	24·87	—	25·03
Cl.....	—	26·95	27·01

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·8215 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0414 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_{10}H_7NO_3 + HCl) + PtCl_4 + 2H_2O$
H_2O..... 5·04	4·36

Aus der β Oxycinchoninsäure konnte ich durch

Erhitzen über den Schmelzpunkt

ein dem α Chinophenol analoges Product gewinnen, welches die Bezeichnung β Chinophenol führen möge. Die Darstellung und Reinigung des Reactionsproductes habe ich in der beim α Chinophenol [1] beschriebenen Weise durchgeführt. Nur habe ich, da beim Destilliren des β Chinophenol spurenweise Zersetzung eintritt, mit denselben diese Operation nicht so oft vorgenommen wie mit α Chinophenol, sondern habe das Rohphenol nach der dritten Destillation aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so gereinigt.

Das β Chinophenol hat in der Kälte einen kaum merklichen honigartigen Geruch, der beim Erwärmen einem beissenden phenolartigen Platz macht. Der Geschmack ist brennend bitter. Es schmilzt beim Erhitzen unter Wasser nicht, löst sich etwas darin und ist mit den Dämpfen desselben theilweise flüchtig. Aus Alkohol krystallisirt, wird es in farblosen feinen, anscheinend prismatischen Nadeln erhalten, welche Seidenglanz besitzen. Das β Chinophenol löst sich nicht nur in Alkohol, sondern wird auch von Benzol und Chloroform in der Siedhitze aufgenommen, etwas weniger leicht ist es in Äther löslich. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise in feinen, weissen, federartigen Krystallen, bevor es noch schmilzt.

Der Schmelzpunkt des durch mehrmaliges Umsublimiren in eine Wasserstoffatmosphäre gereinigten Präparates wurde bei

[1] Monatshefte f. Chem. 1880, 862.

191—192° C. (uncorr.) gefunden, nicht vollkommen reines β Chinophonol, wie es durch Destilliren oder Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen wird, hat einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt, welcher in der Regel zwischen 176—181° liegt. Der Siedepunkt dieser Substanz liegt über 300° und konnte daher nur annähernd ermittelt werden, er dürfte zwischen 310 und 320° C. liegen.

Die wässerige Lösung des β Chinophenols reagirt neutral und fällt Silber-, Kupfer- und Bleilösungen. Eisenchlorid und Eisenvitriol geben mit dem β Chinophenol keine Farbenreactionen.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende mit der Formel C_9H_7NO vollkommen übereinstimmende Werthe.

I. 0·2643 Grm. Substanz gaben 0·7208 Grm. Kohlensäure und 0·1175 Grm. Wasser.

II. 0·3172 Grm. Substanz gaben 28·4 CC. Stickstoff bei 25·2° C. und 753·1 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	C_9H_7NO
C	74·37	—	74·48
H	4.93	—	4·82
N	—	9·88	9·65.

Auch eine nach der Methode von V. Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte bestätigte die durch die Formel gegebene Molekulargrösse.

0·0212 Grm. Substanz verdrängten 3·8 CC. Luft bei 26° C. und 749·3 Mm. Daraus rechnet sich die Dampfdichte zu

		Für C_9H_7NO
D	4·96	5·04.

Von Verbindungen des β Chinophenols habe ich nur die mit Salzsäure und die Platindoppelverbindung untersucht.

Salzsäureverbindung. Diese scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer Lösung des β Chinophenols in Salzsäure in Form von haarförmigen, sehr langen, biegsamen, farblosen Krystallnadeln ab, welche sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind.

Eine mit der im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

0·2326 Grm. Substanz gaben 0·1862 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	$C_9H_7NO+HCl$
Cl.....19·80	19·56

Die Wasserbestimmung lieferte leider ein zweifelhaftes Resultat.

Platindoppelverbindung. Diese schwerlösliche Substanz fällt beim Zusammengiessen von Platinchlorid mit der Lösung von β Chinophenol in concentrirter Salzsäure sofort in Krystallnadeln heraus, welche in deutlicheren gelbgefärbten Kryställchen gewonnen werden kann, wenn man die erste Ausscheidung aus einer grossen Menge heisser Salzsäure umkrystallisirt und langsam erkalten lässt. Die Doppelverbindung enthält 2 Moleküle Krystallwasser, das schon bei 100° C. entweicht. Die Analysen ergaben:

I. 0·2873 Grm. Substanz gaben 0·0812 Grm. Platin.

II. 0·2166 Grm. Substanz gaben 0·2669 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(C_9H_7NO+HCl+PtCl_4$
Pt.	...28·26	—	28·10
Cl.....	—	30·49	30·32.

Die Wasserbestimmung ergab:

0·2492 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0118 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	$2(C_9H_7NO+HCl)PtCl_4+2H_2O$
H_2O.....4·73	4·87.

Um zu erfahren ob der Schwefelsäurerest in der β Sulfosäure, beziehungsweise die OHgruppe in der β Oxysäure und dem β Chinophenol in den Pyridin- oder den Benzolkern eingetreten war, habe ich eine kleine Quantität der Oxysäure, in der bei der α Oxy-

cinchoninsäure beschriebenen Weise mit übermangansaurem Kali oxydirt und hiebei eine Säure erhalten, welche nach passender Reinigung das äussere Ansehen und die Reactionen (Eisenreaction) der Pyridintricarbonsäure besass. Leider konnte ich die Identität nicht auch durch eine Verbrennung ausser Zweifel bringen, da die gewonnene Menge (ich konnte den Versuch nur mit 1·5 Grm. Oxysäure ausführen) hiezu nicht ausreichend war.

Ich gebrauche die Bezeichnung Pyridintricarbonsäure, welche zuerst von Hoogewerf und van Dorp, und dann von Skraup vorgeschlagen wurde, und ziehe meine Bezeichnung Carbocinchomeronsäure zurück, um einerseits eine Complication der Nomenclatur zu vermeiden und andererseits um einem persönlichen Ersuchen Skraup's nachzukommen.

Nach dem Resultate der Oxydation scheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Substitution des H durch SHO_3 in der β Sulfocinchoninsäure und ihren Derivaten im Benzolkern stattgefunden hat.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die β Oxycinchoninsäure die vierte bekannte Oxychinolincarbonsäure ist, da seit meiner letzten Mittheilung durch Kretschy[1] festgestellt wurde, dass die Kynurensäure als eine derartige Verbindung aufzufassen sei. Das β Chinophenol ist als das dritte bis jetzt bekannt gewordene Oxychinolin zu betrachten.

Die hauptsächlichsten Unterschiede der genannten Körper mögen noch durch die folgende Zusammenstellung hervorgehoben werden. (Siehe Seite 15.)

Zum Schlusse muss ich noch Herrn Cobenzl, mit welchem ich die vorliegende Arbeit begonnen habe, der aber durch anderweitige Umstände verhindert war, an der endgiltigen Durchführung derselben theilzunehmen, für seine werthvolle Hilfe meinen Dank ausdrücken.

---

[1] Monatshefte f. Chemie 1881, 57.

	α Reihe	β Reihe	Derivate de Oxycinchoninsäure Königs	Kynurensäurereihe
	α Sulfocinchoninsäure.	**β Sulfocinchoninsäure.**		
Krystallform	Grosse trikline Tafeln, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisiren	feine, anscheinend monokline Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten		
Löslichkeit	in siedendem Wasser schwer, in kaltem kaum löslich	in kaltem, besonders in warmem Wasser leicht löslich		
Verhalten gegen Bleizucker	fällt die Säure weiss krystallinisch	fällt die Säure nicht		
Verhalten gegen Silbernitrat	bringt keinen Niederschlag hervor	bringt in der Lösung einen weissen, krystall. Niederschlag hervor		
Verhalten gegen schmelzendes Kali	α Oxycinchoninsäure	β Oxycinchoninsäure	Oxycinchoninsäure	Kynurensäure
Schmelzpunkt	256° C	über 300° C.	280° C.	257—258° C.
Verhalten gegen Eisenchlorid	färbt die Lösung grün	keine Farbenreaction	keine Farbenreact.	—
„ bei hoher Temper.	α Chinophenol	β Chinophenol	?	Kynurin
Schmelzpunkt	69—70° C.	191—192° C.	—	201° C.
Siedepunkt	approx. bei 257—260	um 315° C.	—	über 300° C.
Verhalten gegen Eisenchlorid	grüne Färbung	keine Färbung	—	schwach karminrothe Färbung

Über Mono- und Di-nitropyren und über Amidopyren.

Von Dr. **Guido Goldschmiedt,**

Privatdocent der Chemie an der Wiener Universität.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Gelegentlich seiner ausführlichen Untersuchung des Pyren's beschreibt Gräbe[1] ein Mononitroderivat dieses Kohlenwasserstoffes, welches durch Einwirkung ziemlich stark verdünnter Salpetersäure auf Pyren in der Kochhitze dargestellt worden war. Ein Dinitropyren erhielt Gräbe bei Anwendung einer Salpetersäure von 1·45 specifischem Gewicht und ein Tetranitroderivat durch anhaltendes Kochen des Letzteren mit concentrirter Salpetersäure.

Als ich vor mehreren Jahren das Pyren als Bestandtheil des Stuppes auffand, bereitete ich nach der Vorschrift Gräbe's Mononitropyren und fand den Schmelzpunkt dieses Körpers in Übereinstimmung mit diesem Forscher bei 140—142° liegend. Da es mir damals nur darauf ankam, den aus Stupp isolirten Körper nach allen Richtungen mit Pyren zu vergleichen, so führte ich auch keine Analyse meiner Nitroverbindung aus.

Hintz[2], welcher diese Verbindung nach derselben Methode wie Gräbe und ich darstellte, giebt den Schmelzpunkt 149·5° bis 150·5° an. Ich habe nun versucht nach einem anderen Verfahren Nitroderivate des Pyren's darzustellen, wobei eventuell auch isomere der bereits bekannten hätten entstehen können.

Mono- und Dinitropyren.

In Äther gelöstes reines Pyren wurde über eine concentrirte wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kalium geschichtet und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure

---

[1] Liebig's Ann. 158, pag, 292.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellsch. X, pag. 2143.

einfliessen gelassen. Die Ätherlösung färbte sich bei längerer Einwirkung des salpetrigen Gases tief dunkelroth; sie wurde über Nacht in einem verkorkten Kolben stehen gelassen, dann der Äther abdestillirt. Der Rückstand war ziemlich dunkelgelb, beinahe braun gefärbt, er wurde mit einer Mischung von nahezu gleichen Theilen Alkohol und Chloroform in der Wärme behandelt, wobei ein kleiner Theil ungelöst blieb, der hellgelb gefärbt war. Dieses in Alkohol sehr schwer und auch nur in grossen Mengen Äther, Chloroform oder Benzol lösliche Product wurde aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten nur wenig der Verbindung in kleinen gelblich grünen kugligen Aggregaten aus; der Rest wurde durch Alkohol als hellgelbes krystallinisches Pulver ausgefällt, das abfiltrirt und noch wiederholt mit Alkohol ausgekocht wurde. Unter dem Mikroskop erwies es sich als homogen aus Nädelchen bestehend. Die Analyse zeigte, dass es ein Dinitropyren sei.

I. 0·2569 Grm. Substanz gaben 0·6143 Grm. Kohlensäure und 0.0702 Grm. Wasser.

II. 0·3190 Grm. Substanz gaben bei $B = 751·3$ und $t = 25°$, $V = 28$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_8(NO_2)_2$
	I	II	
C	65·22	—	65·75
H	3·03	—	2·74
N	—	9·66	9·59.

Das Dinitropyren fängt, wenn es rein ist, est gegen 200° an braun zu werden und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen langsam, so dass, wie schon Gräbe sagt, der Schmelzpunkt sich nicht genau bestimmen lässt, welcher aber gewiss über 240° liegt. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen bewirken schon, dass bei weit niedrigerer Temperatur Braunfärbung eintritt. Es ist hienach nicht daran zu zweifeln, dass es sich um denselben Körper handelt, welchen schon Gräbe in Händen hatte, obwohl dessen Angaben über den Schmelzpunkt mit meinen Beobachtungen nicht vollkommen übereinstimmen.

Aus der Lösung, von welcher das Dinitropyren abfiltrirt worden war, krystallisirte eine reichliche Menge orangegelber

Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 140° lag. Beim Umkrystallisiren derselben aus viel Alkohol blieb noch etwas Dinitropyren ungelöst. Die alkoholische Lösung war tief dunkelroth gefärbt.

Es wurde etwa 8—10 Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedesmal die Lösung heller gefärbt war, schliesslich eine rein gelbe Farbe hatte. Der Schmelzpunkt bleibt jetzt constant bei 148—149°. Schmitz giebt für Nitropyren einen um $1^1/_2$° höher liegenden an, welchen ich nicht erreichen konnte. Aus der chloroform-alkoholischen Mutterlauge, sowie aus den alkoholischen Lösungen, welche zur Reinigung gedient hatten, wurden weitere Krystallisationen erhalten, welche, je nach Concentration der Flüssigkeiten hellgelb bis rothbraun waren und bald aus mikroskopischen bald grösseren, centimeterlangen Nadeln bestanden. Auch der Schmelzpunkt variirte zwischen 115° und 140°, konnte aber durch häufiges Umkrystallisiren auf den oben angegebenen (149°) gebracht werden. Eine andere Nitroverbindung liess sich nicht nachweisen. Die Rothfärbung der Lösungen ist durch einen Körper bedingt, der relativ leicht löslich, in den letzten alkoholischen Flüssigkeiten sich findet; derselbe bleibt nach dem Verdampfen des Alkohols als halbweiche, schmierige, nicht krystallinische beinahe schwarze Masse zurück, von welcher sich geringe Mengen in wässrigem kohlensauren Natrium auflösen, die daraus durch Salzsäure in Gestalt rother Flocken gefällt werden.

0·4180 Grm. der als Mononitropyren angesprochenen Verbindung gaben bei $B = 744·6$ Mm. und $t = 22·5°$, $V = 22·5$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9(NO_2)$
N.....	5·94	5·67.

Amidopyren.

Mononitropyren wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen und Zinnspähne hinzugefügt. Beim Kochen wird die gelbe Nitroverbindung allmählich heller, schliesslich beinahe weiss. Das Reactionsproduct löst sich kaum spurenweise in der Salzsäure, es wurde bis zur vollständigen Lösung des überschüssigen

Zinns gekocht, dann über ein Platinfilterchen filtrirt, mit Salzsäure oberflächlich gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz homogen aus Nädelchen bestehend. In der Meinung es liege hier ein Zinndoppelsalz des Amidopyren-Chlorhydrates vor, suspendirte ich die fein zerriebene Masse in Wasser, in welcher sie kaum löslich ist und liess Schwefelwasserstoffgas auf dieselbe einwirken. Es entstand eine beträchtliche Menge eines braunschwarzen Niederschlages, der abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen wurde. Das Filtrat hinterliess nur Spuren eines Rückstandes, es musste also das Reactionsproduct dem Schwefelmetalle beigemengt sein. Dieses wurde daher mit Alkohol extrahirt; schon beim Übergiessen machte sich eine prachtvolle blaue Fluorescenz bemerkbar. Die concentrirte heisse Lösung war nach dem Abfiltriren bernsteingelb, nur schwach fluorescirend, beim Verdünnen wird die Fluorescenz stärker und ist namentlich in dünnen Schichten von seltener Schönheit und Intensität. Hat man nur soviel Lösung in einem Kolben, dass die Wände desselben gerade benetzt werden, so macht es den Eindruck, als wäre derselbe aus blauem Glase. Der Schwefelzinnniederschlag wurde bis zur Erschöpfung mit Alkohol extrahirt; seine Menge war dann auffallend gering. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich ziemlich grosse, schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln aus. Aus den Mutterlaugen wird nach dem Einengen hievon noch mehr gewonnen, doch wie es scheint unter theilweiser Zersetzung der Substanz, da die Lösung immer dunkler wird und die Fluorescenzfarbe sich etwas verändert. Auch beim Umkrystallisiren der reinen Substanz zeigt sich die Empfindlichkeit derselben, indem man in den letzten Mutterlaugen einen beinahe schwarzen Rückstand erhält. Fichtenholzspäne werden von der alkoholischen Lösung der Substanz intensiv roth gefärbt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche mit jenen für das Amidopyrenchlorhydrat berechneten nahe übereinstimmen.

I. 0·2421 Grm. Substanz gaben 0·6720 Grm. Kohlensäure und 0·1057 Grm. Wasser.

II. 0·4520 Grm. Substanz gaben bei $B = 748$ Mm. und $T = 19°$, $V = 22·5$ CC. Stickstoff.

III. 0·3938 Grm. Substanz gaben 0·2244 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)HCl$
	I	II	III	
C	75·72	—	—	75·77
H	4·85	—	—	4·73
N	—	5·62	—	5·52
Cl	—	—	14·10	14·00.

Ein Theil des Niederschlages, wie er bei der Reduction des Nitropyrens erhalten wurde, wurde als vermeintliches Zinndoppelsalz zur Analyse zurückbehalten, zunächst mit Salzsäure gekocht, um etwa noch vorhandene geringe Quantitäten metallischen Zinns zu entfernen und schliesslich nach dem gründlichen Waschen mit Salzsäure und Wasser getrocknet. Eine gewogene Menge dieser Substanz in Wasser suspendirt gab mit Schwefelwasserstoffgas kein Schwefelzinn und hinterliess beim Einäschern keine Asche, woraus hervorgeht, dass das Amidopyrenchlorhydrat kein Doppelsalz mit Zinnchlorür bildet, oder dass dieses durch überschüssige concentrirte Salzsäure leicht zerlegt werde.

Dass bei Behandlung der Hauptmenge des Reductionsproductes mit Schwefelwasserstoff Schwefelzinn gefällt wurde, hat also unter allen Umständen seinen Grund in dem Umstande, dass der Niederschlag nur ungenügend gewaschen worden ist.

Auch durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrates mit Zinnchlorür gelingt es nicht ein Doppelsalz darzustellen, hingegen verschwindet hiebei sofort die Fluorescenz der Lösung, ein Umstand, der es nicht unwahrscheinlich erscheinen lässt, dass diese durch die oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffes hervorgebracht werde. Auch die ganz gleich fluorescirenden Lösungen der im Nachstehenden zu beschreibenden freien Base verlieren ihre Fluorescenz auf Zusatz von Zinnchlorür.

Das Amidopyren wurde durch Zerlegung des Chlorhydrates mit wässrigem Ammoniak erhalten, die im Wasser kaum lösliche Base abfiltrirt, in Alkohol gelöst, die stark gefärbte und blau fluorescirende Lösung mit Thierkohle gekocht und dann durch Verdünnen mit Wasser zur Ausscheidung gebracht. Sie wird auf diese Weise meistens in Gestalt stark glänzender quadratischer Blättchen

erhalten, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen metallisch glänzenden Häuten zusammenlegen. Zuweilen erhält man die Base auch in Form flacher Nadeln. Das Amidopyren schmilzt bei 116°; es ist ihm die auch seinem Chlorhydrat zukommende Fluorescenz in noch höherem Masse eigenthümlich, und zwar ist die Erscheinung um so schöner, je verdünnter die Lösungen sind. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, nur spurenweise in Wasser.

I. 0·2600 Grm. Substanz gaben 0·8445 Grm. Kohlensäure und 0·1222 Grm. Wasser.

II. 0·3367 Grm. Substanz gaben bei $B=746·6$ und $t=19°$, $V=20$ CC. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)$
	I	II	
C	88·58	—	88·48
H	5·22	—	5·07
N	—	6·68	6·45.

Bei der Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren wurde die dem Amidopyren entsprechende Dichte gefunden, trotzdem ziemlich starke Schwärzung des Apparates in Folge von Zersetzung der Substanz stattgefunden hatte.

0·1217 Grm. Substanz gaben bei $B=751·3$ Mm. und $t=26°$ $V=14$ CC.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_9(NH_2)$
D	7·70	7·49.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein glitzernder Niederschlag heraus, der abfiltrirt ein sehr hell pistaziengrünes Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop erkennt man ganz regelmässig ausgebildete quadratische Blättchen, der Analyse zufolge ist es das neutrale schwefelsaure Amidopyren.

0·2234 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1058 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $SO_4H_2(C_{16}H_9NH_2)_2$
SO_4H_2	18·29	18·42.

Die bisher mit kleinen Quantitäten ausgeführten Versuche, um vom Amidopyren oder seinen Salzen ausgehend, durch Einwirkung von salpetriger Säure, ein Phenol des Pyrens darzustellen, waren nicht befriedigend, und scheinen diese Umsetzungen nicht glatt zu verlaufen. Es ist vielleicht überhaupt ein solches Phenol nicht zu erhalten, wenigstens sind zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung in Gemeinschaft mit Herrn R. Wegscheider angestellt habe, wobei wir von der Sulfosäure ausgingen, misslungen. Das Resultat dieser Versuche soll nebst anderen Untersuchungen über Pyrenderivate demnächst mitgetheilt werden.

Über Chinin und Chinidin.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Eine Reihe früherer Untersuchungen[1] hat festgestellt, dass in dem Verhalten der drei Chinaalkaloïde Chinin, Cinchonin und Cinchonidin gegen Kaliumpermanganat eine bemerkenswerthe Übereinstimmung stattfindet.[2] Alle drei Basen spalten nämlich bei schonender Behandlung mit genanntem Oxydationsmittel ein Kohlenstoffatom in Form von Ameisensäure ab und gehen unter Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen in schwach basische Körper von phenolartigen Eigenschaften über.

Cinchonin — Cinchotenin

$$C_{19}H_{22}N_2O + O_4 = CH_2O + C_{18}H_{20}N_2O_3.$$

Cinchonidin — Chitenin

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + O_4 = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4.$$

Chinin — Cinchotenidin

Besagte Regelmässigkeit erstreckt sich ausserdem auf das dem Chinin isomere Chinidin (Hesse's Conchinin), wie Herr Pawlowsky im hiesigen Laboratorium nachwies, dem es gelang,

---

[1] Skraup. Ann. Chem. Pharm. **197**, 226, **197**, 374 und **199**, 344.

[2] An dieser Stelle sei mir erlaubt einer kürzlich erschienenen Arbeit der Herren C. Forst und Chr. Boehringer über Chinchotin und Hydrocinchonidin zu erwähnen. Die genannten Chemiker betrachten mit O. Hesse das Cinchotin als Hydroderivat des Cinchonins, welches auffallender Weise bei der Oxydation des letzteren entstehen solle, während ich vor einigen Jahren den Beweis zu erbringen bemüht war, dass das Cinchotin ein hartnäckig anhaftender Begleiter des Cinchonins ist. Die von den genannten Chemikern veröffentlichten Thatsachen scheinen mir aber selbst für den

aus dieser Base neben Ameisensäure einen dem Chitenin gleich zusammengesetzten und ihm aller Wahrscheinlichkeit nach blos isomeren Körper zu erhalten.

Es scheint somit festzustehen, dass alle vier Alkaloide ein Kohlenstoffatom in besonderer und gleichartiger Stellung besitzen, ein Einblick in die herrschenden Isomerieverhältnisse und verwandtschaftliche Beziehungen ist aber dadurch nicht erlangt. Im Gegentheil stehen die durch Kaliumpermanganat entstehenden Producte ihrer Zusammensetzung nach in demselben Verhältnisse wie die Muttersubstanzen.

Nachdem die energische Spaltung des Cinchonins und Cinchonidins gezeigt hat, dass in beiden Processen dieselben Producte entstehen, war es von besonderem Interesse zu erforschen, wie die Zerfallsproducte des Chinins und Chinidins sich untereinander und zu denen der zwei vorgenannten Basen verhalten, insbesondere ob die Differenz in der Zusammensetzung CH_2O, die aus den vier Alkaloiden in ihre nächsten Abkömmlinge (Cinchotenin etc.) übergeht, auch in den Producten des weiteren Abbaues noch wahrnehmbar ist.

So wie es früher mit dem Cinchonidin und Cinchonin sich als zweckmässig erwies, wurde auch diesmal die Oxydation mit Chromsäure vorgenommen.

Fall nicht beweiskräftig genug zu sein, wenn meine direct entgegenstehenden Beobachtungen nicht vorliegen würden, welch letztere ich überdies mit aller Entschiedenheit aufrecht halte.

Im Gegentheil möchte ich meine Auffassung über das Cinchotin auch auf das Hydrocinchonidin der Herren Forst und Böhringer ausdehnen und letzteres gleichfalls als schon im käuflichen Cinchonidin fertig gebildetes Alkaloïd betrachten. Bei meinen ersten Untersuchungen über das Cinchotenidin wurde die Gegenwart des Hydrocinchonidins nicht beobachtet, die mit Chamäleonlösung erhaltene Oxydationsflüssigkeit schied auf Zusatz von Natronlauge nur etwas Mangan ab, dafür erhielt Herr Schlosser, der im hiesigen Laboratorium einige Hundert Gramm Cinchonidinsulfat mit Kaliumpermanganat oxydirte, beim Auflösen des rohen Cinchotenidins in Kalilauge geringe Mengen (etwa 2 Procent vom Rohmaterial) eines darin unlöslichen Körpers, der vielleicht das Hydrocinchonidin sein könnte.

Die Existenz des Hydrocinchonidins in manchen Sorten des gewöhnlichen Cinchonidinsulfats würde gewisse Widersprüche betreffs einiger Eigenschaften des Cinchonidins aufklären.

Oxydation des Chinins.

Schon bei den ersten im kleinen Massstabe ausgeführten Oxydationen liess sich eine gut krystallisirte Säure nachweisen, es hat aber vielfältige Versuche erfordert, ehe die günstigsten Bedingungen ihrer Abscheidung ermittelt waren. Die anfänglichen schlechten Ausbeuten wurden einer unrichtigen Wahl der Menge an Oxydationsmittel zugeschrieben, in verschiedener Weise ausgeführte, quantitativ verfolgte Operationen behoben diese Meinung und deuteten dahin, dass die Säure aus alkalischen Flüssigkeiten zum grössten Theile mit dem Chromoxyd mitgerissen werde, von dem sie kaum zu trennen ist. So war die Ausbeute unter sonst gleichen Verhältnissen im Steigen begriffen, als aufeinanderfolgend Ätzkalk, Ätzbaryt und Ätzkali zum Fällen der Oxydationsflüssigkeit in Anwendung kamen, war besser, wenn letztere in das überschüssige Fällungsmittel gegossen, als wenn die Abscheidung umgekehrt vorgenommen wurde. Nachdem sich überdies zeigte, dass mit Umgehung des Ausfällens von Chrom in Form von Chromoxyd gar kein Resultat zu erzielen ist, ob jenes als Alaun oder als Sulfat durch Alkohol abgeschieden oder aber die directe Abscheidung der Säure oder einer ihrer Verbindungen aus der Oxydationsflüssigkeit versucht wird, blieb ich bei folgendem Verfahren stehen, das noch die besten Ausbeuten lieferte.

10 Theile Chininsulfat ($[C_{20}H_{24}N_2O_2]H_2SO_4 + 2\,aq$) werden mit etwa 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, in 200 bis 250 Theilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und eine wässerige Lösung von 20 Theilen Chromsäure so allmälig zufliessen gelassen, dass der Zusatz etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden dauert. Das Oxydationsmittel kann ebensogut continuirlich wie in kleinen Antheilen zugesetzt werden.

Nach 2 bis $2^1/_2$stündigem Kochen wird etwa unzersetzte Chromsäure durch Zusatz von etwas Alkohol reduzirt und sodann die grüne Flüssigkeit in eine kalte Auflösung von 80—90 Grm. Ätzkali in $^1/_2$ Liter Wasser unter stetem Rühren eingetragen. Die klare grüne kalische Lösung wird am besten in kupfernen Kesseln zum Kochen erhitzt und dies noch einige

[1] Ber. f. 1879, 1104.

Zeit fortgesetzt, wenn das Chromoxyd bereits vollständig ausfiel, um den Niederschlag etwas dichter und leichter filtrirbar zu erhalten.

Durch Abziehen vermittelst eines Hebers, Waschen durch Decantation, endlich auf einem Colirtuch und ganz allmäliges Pressen wird die gelbe Flüssigkeit vom Chromoxydniederschlage getrennt und nach nahezu völliger Neutralisation mit Schwefelsäure concentrirt, wobei von Zeit zu Zeit die Reaction controlirt und eher schwach alkalisch als sauer gehalten werden muss. Man lässt zwei- bis dreimal Kaliumsulfat auskrystallisiren, die letzte Mutterlauge wird sodann mit etwa dem gleichen Volum Alkohol vermischt, nach mehrstündigem Stehen die dunkelbraune Lösung vom ausgefällten Kaliumsulfat getrennt, und nachdem der Alkohol durch Abdestilliren und Eindampfen am Wasserbad verjagt ist, setzt man durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die gebildeten Säuren in Freiheit. Von letzterer genügen auf obige Mengen gerechnet 2—3 Grm. concentrirte Säure.

Das entstandene Hauptproduct fällt bald in Form bräunlichgelber Körner aus, die insbesondere an den vom Glasstabe geritzten Stellen sich bald ansetzen, und nach etwa 6—8stündigem Stehen sich nicht mehr vermehren. Die Ausbeute betrug Maximum 50—55 Procent der theoretischen.

Die dunkelbraune Mutterlauge dieser Krystallisation enthält einen zweiten Körper saurer Natur, der nach dem Neutralisiren mit Kalilauge durch Zusatz von Alkohol von der Hauptmasse des Kaliumsulfats befreit, weder als solcher noch in Form seiner Salze irgendwie in einer, die weitere Untersuchung zulassenden Form erhalten werden konnte. Dasselbe zeigte sich, als bei der Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit, Ätzbaryt zur Abscheidung der krystallisirten Säure Schwefelsäure in Anwendung kam, und letztere durch Bleicarbonat, das in Lösung gebrachte Blei endlich durch Schwefelwasserstoff entfernt wurde, kurzum möglichst Alles vermieden war, die syrupöse Säure mit fremden Körpern zu verunreinigen.

Bei Versuchen durch bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetztes Digeriren mit Silbercarbonat ein festes Silbersalz zu erhalten, reagirte die Flüssigkeit schwach alkalisch, doch schien sie keine flüchtige Base zu enthalten, welche Reaction also höchst wahrscheinlich einer geringen Menge von festem Alkali zuzu-

schreiben ist, das mit dem Baryumhydroxyd der Chromsäure oder sonst mit einem der zugesetzten Reagenzien eingeschleppt worden ist. Der feste Inhalt der Digestionsflasche lieferte, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abermals einen Syrup aus dem nach längerem Stehen bloss sehr geringe Mengen einer Krystallisation anschossen, die identisch ist mit der ersterwähnten krystallisirten Säure, die Mutterlauge blieb syrupös, ebenso der weitaus bedeutendere Rückstand, der durch Ausfällen des Silbers aus dem flüssigen Antheile des Digestionsgefässes und Eindampfen der sauren Lösung erhalten worden war.

Die Versuche, diesen Theil der Oxydationsproducte in irgend einer Weise zum Krystallisiren zu bringen, wurden durch Monate fortgesetzt und es dürfte kaum ein Mittel geben, das unversucht geblieben wäre. Der Erfolg war aber ebenso negativ, wie bei dem ähnlichen Product, das früher[1] aus dem Cinchonin und dem Cinchonidin erhalten worden ist, als einzig greifbares Resultat dieser vielfältigen Versuche ist zu verzeichnen, dass die grösste Ähnlichkeit zwischen dem amorphen Oxydationsproduct des Chinins mit denen aus dem Cinchonin und seiner isomeren Basis erkannt wurde.

Ausser den zwei schon angeführten Producten der Oxydation wurde nur noch Kohlensäure und etwas Ameisensäure nachgewiesen, sonstige flüchtige Säuren zu isoliren gelang nicht. Zweifellos steht die Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure bei diesem Prozess in engstem Zusammenhang mit deren Entstehung, wenn Chinin mit Kaliumpermanganat oxydirt wird.

Oxydation des Chinidins.

Das Chinidin liefert unter analogen Verhältnissen genau dieselben Zerfallsproducte wie das Chinin.

Die Ausfällung des Chromoxydes aus der Oxydationsflüssigkeit geschah mit überschüssigem Ätzbaryt und war, wie durch oben angeführte Beobachtung erklärlich wird, die Ausbeute an dem krystallisirten Product, sowie an dem syrupösen, geringer, als beim Chinin unter Anwendung von Kalilauge erzielt werden konnte, ganz gleich aber der jener Chininoxydationen, bei denen gleichfalls Ätzbaryt als Fällungsmittel in Anwendung kam, das ist 15—20 Procent der theoretischen. Nebenbei bemerkt, liefern

[1] Skraup. Ann. Chem. Pharm. **201** 291.

letztere Operationen weit reineres Product, als solche, bei denen mit Ätzkali abgeschieden wurde.

Auch das zweite Hauptproduct der Chinidinoxydation blieb stets amorph, ebenso seine Salze.

Chininsäure.

Mit diesem Namen sei die krystallisirte Säure bezeichnet, die aus dem Chinin, sowie aus dem Chinidin entsteht. Die Reindarstellung derselben erfolgt am zweckmässigsten durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Säure aus heisser verdünnter Salzsäure, schliesslich unter Anwendung von eisenfreier Thierkohle. Es kann dieselbe aber auch durch Überführung der Chininsäure in eine Salzsäureadditionsverbindung und nachheriges Zersetzen dieser vermittelst viel Wasser bewirkt werden.

Die reine Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen langen dünnen Prismen, die ausserordentlich schwer in kaltem, kaum leichter in heissem Wasser löslich sind, verdünnte Salz- und Schwefelsäure nehmen die Säure reichlich mit gelber Farbe auf, Essigsäure weit schwieriger, alkalische Lösungsmittel lösen sie leicht und ungefärbt, Äther und Benzol nehmen nur Spuren auf.

In Alkohol löst sich die Chininsäure selbst beim Kochen nur schwierig auf, die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz, die an Empfindlichkeit und Schönheit der Farbe dieselbe Erscheinung bei Chininsalzen bedeutend übertrifft. In concentrirteren Lösungen ist die Fluorescenz prächtig rein blau, bei grösserer Verdünnung geht sie etwas ins Violette über. Auf Zusatz von etwa dem $1^1/_2$fachen Volum Wasser verschwindet sie, Alkoholzusatz regenerirt die Erscheinung; auch Zusatz von ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung vernichtet die Fluorescenz. Saure wässerige Lösungen der Chininsäure zeigen keinerlei Fluorescenzerscheinungen. Chromoxyd wird von der Chininsäure hartnäckig zurückgehalten und ist auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder verdünnter Salzsäure nicht vollständig zu entfernen, sondern bequem blos durch häufiges Umkrystallisiren des Kalksalzes.

Im Haarröhrchen schmilzt die Chininsäure bei 280° (uncorr.) unter Zersetzung, im Kölbchen vorsichtig erhitzt, schmilzt sie zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, dann beginnt sie theilweise zu

sublimiren, indem ein grosser Theil tiefer zersetzt wird, und dabei einen schwach stechenden, sonst nicht unangenehm riechenden Dampf entwickelt; derselbe Geruch tritt noch weit charakteristischer beim Erhitzen ihrer Metallverbindungen auf, zweifellos rührt derselbe von durch Abspaltung von CO_2 entstandenem Chinolid C_9H_9NO her, wie Königs die von Butlerow und Wischnegradsky[1] aus dem Chinin erhaltene Base nannte. Mit Wasserdampf ist die Chininsäure so gut wie nicht flüchtig, sie krystallisirt wasserfrei. Die bei 100—105° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse:

Chininsäure aus Chinin:

1. 0·2673 Grm. gaben 0·6350 Grm. CO_2 und 0·1030 Grm. H_2O.
2. 0·2728 „ „ 0·6495 „ „ „ 0·1089 „ „
3. 0·2851 „ „ 18·5 CC. N bei 747 Mm. Druck und 17·6°

Chininsäure aus Chinidin.

4. 0·2366 Grm. gaben 0·5624 Grm. CO_2 und 0·0948 Grm. H_2O.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C..	64·79	64·92	—	64·83	65·02
H .	4·28	4·43	—	4·45	4·43
N .	—	—	7·38	—	6·89

Die Chininsäure bildet, ihrer doppelten Eigenschaft als Carbonsäure und stickstoffhaltige Base entsprechend, zwei Arten von Salzen. Diejenigen, die durch Vertretung von Wasserstoff durch Metalle entstehen, sind, soweit letztere nicht eigenthümliche Färbungen bedingen, in fester Form sowohl, wie auch in Lösung ungefärbt, die Verbindungen mit Säuren erscheinen stets gelb.

Silbersalz. Durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der mit Ammoniak genau gesättigten Säure fällt ein bald pulverig werdender Niederschlag aus, der, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, krystallwasserfrei und lichtbeständig ist.

0·2544 Grm. lieferten 0·3974 Grm. CO_2, 0·0695 Grm. H_2O und 0·0884 Grm. Ag.

0·2075 Grm. lieferten 0·0715 Grm. Ag.

[1] Ber. f. 1879, 2093.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_8AgNO_3$
C...	42·60	—	42·58
H ..	3·03	—	2·58
Ag..	34·74	34·45	34·84

Calciumsalz. Wenn Chininsäure in kochendem Wasser suspendirt und allmälig dünne Kalkmilch bis zur vollständigen Auflösung zugesetzt wird, krystallisirt aus der zuvor mit Kohlensäure vollständig von überschüssigem Kalk befreiten Lösung beim Erkalten das Calciumsalz in weissen Nadeln, die concentrisch und zwar in der Regel derart vereinigt sind, dass im Centrum der flachen Rosetten eine Lücke ausgespart ist. Das Salz ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch reichlicher in heissem löslich, kann daher durch Umkrystallisiren bequem gereinigt werden.

Mitunter, und zwar war dies regelmässig der Fall, wenn noch unreine Chininsäure in Kalksalz verwandelt wurde, entstand entweder direct eine körnig krystallinische Verbindung, oder verwandelten sich die erst entstandenen Nadeln in grobsandige Krystalle, die auch von heissem Wasser viel schwieriger aufgenommen werden. Letztere Modification, die vermuthlich einen anderen Krystallwassergehalt besitzt, wurde nicht analysirt.

Die erstere ergab bei der Analyse:

Salz aus Chinin:

1. 0·3763 Grm. lieferten 0·0443 Grm. CaO.
2. 0·4663 Grm. verloren zwischen 155—200°, 0·0352 Grm. H_2O und lieferten 0·1321 Grm. $CaSO_4$.

Salz aus Chinidin:

3. 0·3807 Grm. verloren zwischen 160—195° 0.0282 Grm. H_2O und lieferten 0·0447 Grm. CaO.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$.
	I.	II.	III.	
Ca...	8·41	8·35	8·38	8·33
H_2O..	—	7·27	7·41	7·50

Beim Erhitzen des Kalksalzes, sowie der anderen Salze der Chininsäure destillirt ein Öl von eigenthümlichem angenehmen

Geruche, der an den des Cumarins erinnert, worauf schon weiter oben aufmerksam gemacht worden ist.

Barytsalz. Im Äusseren ist das Barytsalz dem Kalksalz sehr ähnlich, es ist jedoch schon in kaltem Wasser bedeutend löslicher. Charakteristisch ist beiden, besonders aber dem ersteren, die Zähigkeit, mit der sie gleich der freien Säure Chromoxyd festhalten. Gelegentlich einer Darstellung von Chininsäure war eine geringe Menge von Chromsäure mit in Lösung des vermittelst Kochen der Oxydationsmischung mit Ätzbaryt erhaltenen Barytsalzes gegangen und beim Eindampfen theilweise reduzirt worden.

Die durch Schwefelsäure mit grüner Farbe in Freiheit gesetzte Chininsäure löste sich in Barytwasser mit smaragdgrüner Farbe ebenso bei anhaltendem Kochen mit Baryumcarbonat. Durch wiederholtes Fällen überschüssig zugesetzten Ätzbaryts fiel nur ein Theil des Chroms aus, der Rest wurde erst durch wiederholtes Umkrystallisiren des Kalksalzes beseitigt.

Das aus Chinidin mit Ätzbaryt bereitete Salz analysirt ergab:

0·3577 Grm. bis 190° erhitzt, wo Braunfärbung eintrat verloren 0·0407 Grm. H_2O und gaben 0·1124 Grm. $BaCO_3$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba + 4\,H_2O$.
Ba....	21·85	22·34
H_2O ..	11·38	11·74

Kupfersalz. Eine Lösung von Chininsäure in starker Essigsäure lässt, mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit Nadeln der freien Säure fallen. Das grüne Filtrat dieser Krystallisation der Verdunstung überlassen, schied dunkelgrasgrüne Krystalle ab, denen aber stets kleine gelbliche Individuen beigemengt waren. Die Lösung des Ammonsalzes liefert nach Zufügung von essigsaurem Kupfer einen lichtgrünen flockigen Niederschlag, der schon bei längerem Stehen, fast augenblicklich beim Erwärmen in ein schweres Pulver grauvioletter Krystalle übergeht, die in Wasser fast unlöslich sind, und nach dem Auswaschen und Trocknen lichtlavendelblau erscheinen.

0·2682 Grm. verloren beim Trocknen bis 110° 0·0142 Grm. und hinterliessen 0·0436 CuO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_8NO_3)Cu + 1\frac{1}{2}H_2O$.
Cu...	5·29	5·46
H_2O .	12·98	12·82

Salzsäureverbindung der Chininsäure. Wird Chininsäure in mässig verdünnter Salzsäure kochend gelöst, krystallisiren nach dem Erkalten nicht mehr die langen gelben Nadeln der freien Säure, sondern es scheiden sich gut ausgebildete gelbe Krystalle von meist tafelartiger Gestaltung ab, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge bedeutend an Grösse zunehmen. Zwischen Filtrirpapier sorgfältig getrocknet, verlieren sie an freier Luft erst nach längerer Zeit ihren Glanz und verwittern, im verschlossenen gut angefüllten Gefässe hielten sie sich Monate lang unverändert. Von wenig Wasser werden sie unverändert gelöst, beim Verdunsten scheidet sich aber zuerst wieder freie Carbonsäure ab; dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn die Krystalle auf einem Filter wiederholt mit Wasser übergossen werden.

Die Wasserbestimmungen erfolgten durch Trocknen über Schwefelsäure, die Salzsäurebestimmung in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Die erste Trocknung wurde in einer Salzsäuregas enthaltenden Glocke versucht, hiebei aber viel niedrigere Zahlen erhalten, als bei den folgenden in gewöhnlicher Weise ausgeführten. Der Grund dessen ist, dass wie die Salzsäurebestimmung erwies, das trockene Salz Chlorwasserstoffgas verdichtet.

Aus Chinin.

1. 0·2226 Grm. lieferten 0·1128 Grm. AgCl und 0·0015 Grm. Ag.
2. 0·4300 Grm. verloren 0·0535 Grm.
3. 0·3036 Grm. verloren 0·0394 und lieferten dann 0·1546 Grm. AgCl und 0·0013 Grm. Ag.

Aus Chinidin:

4. 0·3509 Grm. lieferten 0·1840 Grm. AgCl.

	Gefunden				Berechnet für $C_{11}H_9NO_3HCl + 2H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
HCl.	13·12	—	13·10	13·33	13·25
H_2O.	—	12·44	12·97	—	13·07

Herr Prof. v. Lang war so gütig, die krystallographische Bestimmung dieser Krystalle vorzunehmen und hierüber mitzutheilen:

Die Krystalle sind assymetrisch mit monosymmetrischem Habitus.

Beobachtet wurde:

$$110 \cdot 001 = 75°28'$$
$$110.001 = 74°41'$$
$$110.\bar{1}10 = 55°10'$$

Die Krystalle sind verlängert in der Richtung der Zone (110.001).

Ausser der beschriebenen Salzsäureverbindung existirt noch eine zweite, die sich beim Erkalten sehr concentrirter, viel Salzsäure enthaltender Lösung in stark gelb gefärbten Nadeln abscheidet, indess nicht weiter untersucht wurde.

Platindoppelsalz. Wird eine ziemlich verdünnte und nur wenig überschüssige Salzsäure enthaltende heisse Auflösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Platinchlorid versetzt, fallen lange lichtgelbgefärbte Nadeln aus, die jedoch häufig mit dunkler gefärbten dicken Prismen vermischt sind.

Die Analyse einer vollständig homogenen Substanz aus Chinin herrührend, ergab:

1. 0·3990 Grm. lieferten 0·0870 Grm. Pt.
2. 0·4121 „ „ 0·0909 „ „
3. 0·3716 „ „ 0·3615 „ AgCl.
4. 0·2643 „ liefert verbrannt 0·0718 Grm. H_2O.[1]

	Gefunden				Berechnet für $(C_{11}H_9NO_3)_2 H_2Cl6\,Pt + 4H_2O$.
	I.	II.	III.	IV.	
Pt..	21·81	22·05	—	—	22·16
Cl..	—	—	24·09	—	23·83
H..	—	—	—	3·01	3·15

Die Trockenbestimmung führte zu Zahlen, die mit obiger Formel anscheinend schlecht in Zusammenhang zu bringen sind.

Der Trockenverlust betrug einmal bei 120° 2·98 Procent, bei 140° 2·93 Procent, bei höherer Temperatur trat eher Zersetzung

[1] C Bestimmung missglückte.

ein, bevor der 4 Mol. H_2O entsprechende Gewichtsverlust eingetreten wäre.

Nimmt man an, dass von den 4 Mol. H_2O ohne tiefergreifende Zersetzung nur $1^1/_2$ Mol. H_2O abspaltbar sind, so stehen die gefundenen Zahlen auch in guter Übereinstimmung mit der berechneten: 3·03 Procent.

Ein anderes krystallwasserfreies Platinsalz in Form orangerother, ziemlich grosser Prismen, die aber für krystallographische Bestimmungen nicht genügend gut gebildet sind, liefert die Verdunstung der Mutterlauge vorbeschriebener Verbindung und entsteht direct, wenn von vornherein mehr Salzsäure zugesetzt wird.

Die Platinverbindung enthält etwas Decrepitationswasser, etwa 0·4 Procent, das selbst aus dem feingeriebenen Salze erst bei 160° vollständig entfernt wird.

Aus Chinin.

1. 0·3570 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0852 Grm. Pt.

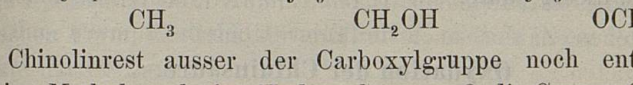
Aus Chinidin:

2. 0·3941 Grm. Trockensubstanz hinterliessen 0·0944 Grm. Pt.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{11}H_9NO_3)_2H_2Cl_6Pt$.
	I.	II.	
Pt..	23·86	23·95	24·11 Proc.

Die nahen Beziehungen zwischen dem Chinin und Chinidin zu dem Cinchonin und Cinchonidin machten es wahrscheinlich, dass auch zwischen ihren Oxydationsproducten ein näheres Verhältniss besteht. Nachdem nun das krystallisirte Oxydationsproduct des Cinchonins und Cinchonidins, Chinolinmonocarbonsäure ist, war es naheliegend, die Chininsäure auch als Chinolinderivat, u. zw. als substituirte Monocarbonsäure, aufzufassen, welch letzteres sie nach der Zusammensetzung ihrer Salze jedenfalls ist. Die verschiedenen Möglichkeiten, die sich bei Annahme der Molekularformel $C_{11}H_9NO_3$ ergeben, habe ich, wenn auch in anderer Form, schon vor längerer Zeit (Ber. f. 1879, S. 1111) hervorgehoben, die folgenden Untersuchungen zeigen, dass die an citirtem Orte zweitangeführte Formel des Chinins der richtige Ausdruck der bisher erkannten chemischen Eigenschaften dieses Alkaloides ist.

Ein als Monocarbonsäure erkanntes Chinolinderivat der Formel $C_{11}H_9NO_3$ kann, wie dies folgende Formeln ausdrücken:[1]



im Chinolinrest ausser der Carboxylgruppe noch enthalten: 1. eine Methyl- und eine Hydroxylgruppe, 2. die Gruppe CH_2OH, 3. die Gruppe OCH_3, oder mit anderen Worten die Chininsäure entweder Carbonsäure eines Phenols des Lepidins, oder eines Chinolincarbinols, endlich des Methyläthers eines Oxychinolins sein.

Acetylirung der Chininsäure.

Essigsäureanhydrid wirkt auch bei Temperaturen über 100 und im verschlossenen Rohr nicht ein. Nach der Liebermann'schen Methode mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat schied die erfolgte Lösung der Chininsäure nach dem Erkalten mit Wasser zusammengebracht gelbe Nadeln ab, die aus Eisessig krystallisirt, sich nach ihrem Schmelzpunkt, ihrer Zusammensetzung einem Titrationsversuch und allen sonstigen Eigenschaften als unveränderte Säure erwiesen. Dasselbe negative Resultat lieferte der Versuch, die Liebermann'sche Acetylirung im verschlossenen Rohr bei 160° vorzunehmen, wobei theilweise Zersetzung und beim Öffnen des Rohres starker Druck, herrührend von einem brennbaren Gas vorgenommen wurde.

Endlich versuchte ich die Einführung der Acetylreste in der Weise, dass Chininsäure mit 2 Mol. Natronlauge im Kölbchen unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes im Ölbade eingedampft und vollständig eingetrocknet wurde. Der Rückstand mit Acetylchlorid übergossen und unter häufigem Umschwenken im Wasserbad erhitzt, schied Chlornatrium ab, von dem ich nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol, bis keine heftige Reaction eintrat, abgoss und die Lösung, die stark nach Essigäther roch, der Verdunstung im Vacuum überliess. Auch hier war ein Acetylderivat nicht zu isoliren, blos Chininsäure gemischt mit ihrer Salzsäureverbindung war nachzuweisen.

---

[1] Die Annahme bloss einer Kohlenstoffseitenkette ist nach der Entstehungsart der Chininsäure und ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel von vornherein wenig wahrscheinlich.

Es wäre demnach die Existenz einer alkoholischen oder phenolartigen Hydroxylgruppe in der Chininsäure ausgeschlossen und damit die oben sub 1 und 2 angeführten hypothetischen Formeln dieser Säure.

Oxydation der Chininsäure.

Salpetersäure ist beim Erhitzen ohne Einwirkung, concentrirte Chromsäurelösung dagegen greift schon nach kurzem Kochen an. Die misslichen Erfahrungen, die aber, was Ausbeute betrifft, unter Anwendung von Chromsäure bei der Oxydation des Chinins gemacht wurden, legten mit Hinblick auf die Kostspieligkeit des Materials nahe, ein anderes Oxydationsmittel anzuwenden und wurde als solches Kaliumpermanganat gewählt, das bei Überführung der Cinchoninsäure in die Tricarbonsäure des Pyridins sich sehr gut bewährt hatte.

Die wässerige Auflösung von Chininsäure in Kaliumhydroxyd mit soviel einer 3procentigen Chamäleonlösung allmälig versetzt, dass drei Atome Sauerstoff zur Wirkung kommen, entfärbt in der Kälte sehr langsam und auch am kochenden Wasserbad nur allmälig. Die vom Mangandioxyd schliesslich abfiltrirte schwach gelbliche Flüssigkeit schied bei mässigem Schwefelsäurezusatz reichlich Krystallnadeln aus, die sich als unveränderte Chininsäure erwiesen. Die saure Flüssigkeit, mit Ätzkali sehr schwach alkalisch gemacht, nach dem Concentiren vermittelst Alkohol von der Hauptmenge des Kaliumsulfats befreit und nach Verjagen des Alkohols mit Silbernitrat gefällt, lieferte ein unlösliches Silbersalz, aus dem nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, eine zweite Quantität Chininsäure und endlich eine in Wasser weit leichter lösliche Säure erhalten wurde, die allen ihren Eigenschaften nach identisch mit der Tricarbopyridinsäure ist, die mir die Oxydation der Cinchoninsäure lieferte (Ann. Chem. **201,** 291), und die Hoogewerff und van Dorp (Ann. Chem. **214,** 84) aus allen vier bekannteren Chinaalkaloiden durch energische Oxydation mit Chamäleonlösung dargestellt haben.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei den von Hoogewerf und Dorp ausgeführten Versuchen in erster Phase

Cinchoninsäure [1], respective Chininsäure entstehen, die dann weiter erst die Tricarbonsäure liefern.

Die Tricarbonsäure wurde an ihrer sehr haltbaren Färbung durch Ferrosulfat, ihrer Kupfer- und Silberreaction, ihrer charakteristischen Form, Löslichkeitsverhältnisse, endlich ihrem Schmelzpunkte nach erkannt.

Ausser der Tricarbonsäure liess sich noch eine zweite in unreinem Zustand schwer krystallisirbare Säure isoliren, deren geringe Menge aber auch eine annähernde Charakterisirung nicht zuliess.

Der Verlauf der Oxydation ist ein weiterer Beleg dafür, dass die zweitangeführte Constitutionsmöglichkeit auszuschliessen sei, und es war nun der Beweis zu erbringen, ob die Chininsäure wirklich eine Methoxylgruppe enthalte.

Einwirkung von Salzsäure.

Die ersten Versuche wurden mit einer Lösung von Chininsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeführt, die im Einschlussrohr vor dem Zuschmelzen unter Kühlung mit Schnee-Chlorcalciummischung mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Die beim Einleiten anfänglich ausgeschiedene Salzsäureverbindung löst sich später, wenn nicht allzuwenig Lösungsmittel geboten ist, allmälig zur lichtgelben Flüssigkeit auf und nach mehrstündigem Erhitzen auf 230—240° ist das Rohr mit grossblätterigen Krystallen gefüllt, die Lösung selbst bräunlichgelb gefärbt. Später zeigte es sich, dass es genüge, Salzsäure gewöhnlicher Concentration anzuwenden und etwa 5 bis 6 Stunden auf 220—230° zu erhitzen, es ist aber immer räthlich, höchstens 1·5 Grm. Chininsäure mit 15 CC. Salzsäure in ein Rohr einzuschliessen und letzteres aus Verbrennungsröhren herzustellen.

Beim Öffnen der Rohre zeigt sich starker Druck und es entweicht ein mit grüner Farbe brennendes Gas, welches wie aus

[1] Wenn auf 1 Theil Cinchonin etwas über 7 Theile übermangansaures Kali bei Wasserbadwärme wirken, ist, wie ich fand, unter den Reactionsproducten Cinchoninsäure vorherrschend und weit weniger Tricarbonsäure abscheidbar. Es ist desshalb sehr wahrscheinlich, dass unter den anderen stickstoffhältigen Säuren, die Hoogewerff und Dorp, Ber. f. 1879, 158, als Oxydationsproduct des Chinins wahrnahmen, Chininsäure befindlich ist.

der Zusammensetzung des festen Reactionsproductes hervorgeht, Chlormethyl ist.

Wenn der Rohrinhalt nicht schon nach dem Erkalten Krystalle zeigte, bilden sich diese während des Aufblasens, oder doch beim Entleeren. Dieses geht ohne Zuhilfenahme von viel Waschflüssigkeit derart leicht vor sich, indem im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt, sodann das mit der erst abgesprengten Spitze abwärts gekehrte Rohr auch an der anderen Seite geöffnet und nach dem Abfliessen mit wenig heisser verdünnter Salzsäure nachgespült wird. Nach einigem Stehen wird der entstandene Brei blätteriger Krystalle durch Filtriren und Waschen mit concentrirter Salzsäure von der Lauge getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt. Ist ganz reine Chininsäure dieser Behandlung unterzogen worden, ist einmaliges Umkrystallisiren vollständig genügend, war sie aber nicht vollständig rein, sind die Krystalle mit einer humösen Substanz vermengt, die allerdings abtrennbar ist, da Salzsäure einer bestimmten Verdünnung die noch erwähnte blätterige Krystalle löst, die humösen Flecken zurücklässt, es ist aber immerhin einige Übung nöthig, um vollständige Reinheit zu erzielen. Durch Übergiessen der Krystallblätter, die eine Salzsäureverbindung sind, mit viel Wasser, tritt Zerlegung ein und es scheiden sich kleine gelbe Körner ab, denen erst durch Wiederholung des Verfahrens ein schwacher Stich ins Bräunliche benommen wird.

Die körnige Substanz ist eine Säure, die ausnahmslos gelb gefärbte Derivate liefert, es dürfte desshalb der für sie gewählte Name Xanthochinsäure gerechtfertigt sein.

Die Xanthochinsäure schliesst sich, was Löslichkeitsverhältnisse betrifft, eng an ihre Muttersubstanz, die Chininsäure an, nur wird sie von Lösungsmitteln noch schwieriger aufgenommen. Leicht löst sie sich in Alkalien und Mineralsäuren und zwar stets mit tiefgelber Farbe, organische Säuren, wie Eisessig, nehmen sie nur in der Wärme erheblich auf und liefern gleichfalls gelbliche Lösungen.

Sie zeigt keine Fluorescenzerscheinung. Erst über 300° beginnt sie unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen, sublimirt höher erhitzt theilweise und spaltet sich unter Entwicklung eines

kreosotartig riechenden Dampfes, in unten näher beschriebener Art. Die Xanthochinsäure krystallisirt ohne Wasser.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

0·2644 Grm. lieferten 0·6154 Grm. CO_2 und 0·0881 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$	Gefunden
C... 63·49	63·47
H .. 3·70	3·70

Die Bildung der Xanthochinsäure geht also thatsächlich nach der Gleichung

$$\underset{\text{Chininsäure}}{C_9H_5N\begin{matrix}COOH\\OCH_3\end{matrix}} + HCl = \underset{\text{Xanthochinsäure}}{C_9H_5N\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}} + CH_3Cl$$

vor sich.

Silbersalz. Die in Ammoniak gelöste Säure mit Silberlösung vermischt, liefert einen weissflockigen Niederschlag, der nach einigem Stehen dichter, stellenweise gelblich wird und nach dem Auswaschen und Trocknen auf poröser Platte vollständig eine lichtgelbe Farbe angenommen hat. Das Salz enthält Krystallwasser, verwittert über Schwefelsäure schon innerhalb 48 Stunden, bei darauffolgendem Erhitzen nimmt es eben nur merklich an Gewicht ab, erst bei 170° färbt es sich braun.

0·3433 Grm. verloren 0·0392 Grm. H_2O und lieferten 0·1127 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_3 + 2H_2O$.	Gefunden
Ag....32·53	32·82
$2H_2O$..10·84	11·41

Kupfersalz. Dieses Salz wurde analog dem vorigen vermittelst Kupferacetat bereitet. Es entsteht augenblicklich eine zeisiggelbe, flockige Fällung die bei längerem Stehen, augenblicklich bei auch nur ganz gelindem Erwärmen in ein schweres tief dunkelgrünes Krystallpulver übergeht, das in Wasser kaum löslich ist.

0·2994 Grm. verloren bis 115° getrocknet 0·0216 Grm. und hinterliessen 0·0522 Grm. CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$.		Gefunden
Cu....	13·92	13·36
$2H_2O$..	7·21	7·58

Calciumsalz. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes gestattet dasselbe, ähnlich wie die vorbeschriebenen, durch Fällen mit Chlorcalciumlösung darzustellen. Nach kurzem Stehen erstarrt die anfänglich klare Flüssigkeit zu einem dicken Brei feiner Nädelchen von lichtstrohgelber Farbe. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge scheidet bei freiwilliger Verdunstung nur mehr wenig ab, es entstehen hiebei aber ziemlich lange spröde Nadeln, die zum Theil concentrisch angeordnet sind.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und enthält Krystallwasser, das zum grössten Theil schon zwischen 120—130°, vollständig aber erst bei 170° entweicht.

0·3070 Grm. verloren 0·0918 Grm. und lieferten 0·0698 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$		Gefunden
Ca.....	6·71	6·69
$10H_2O$	30·20	29·90

Durch Sättigen der in Wasser suspendirten Xanthochinsäure mit kohlensaurem Kalk erhält man nach entsprechender Concentration ein dem vorigen im Äussern ganz ähnliches Salz. Dieses Darstellungsverfahren geht bei Anwendung von wenig Substanz auch ganz gut vor sich, beim Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen färbt sich die Flüssigkeit aber bald intensiv grün, man erhält Krystalle, die mit einer pulverigen in Wasser nicht unlöslichen Substanz verunreinigt sind und die nur mit Verlust durch Thierkohle entfärbt werden können, dann aber den durch Fällung erhaltenen ganz ähnlich sehen.

Baryumsalz. Wird gleichfalls am einfachsten durch Fällung erzeugt. Die in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Krystalle sind ziemlich gut entwickelt und zu lose zusammenhängenden Krusten von mattgelber Farbe vereinigt. Sie enthalten Krystallwasser, das wie beim Calciumsalz schon bei 110° zum grössten Theil sich verflüchtigt, vollständig aber erst bei 160°.

0·3370 Grm. verloren 0·0576 Grm. und lieferten 0·1248 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$.	Gefunden
Ba....22·06	21·77
$6H_2O$..17·39	17·09

Salzsäureverbindung. Dieser schön krystallisirende Körper, dessen schon bei der Darstellung der Xanthochinsäure erwähnt worden ist, wird aus verdünnten und wenig freie Salzsäure enthaltenden Lösungen in goldgelben Nadeln, aus concentrirten und mit viel Chlorwasserstoffsäure versetzten in etwas dunkler gefärbten Blättchen erhalten. Die concentrirte Lösung desselben in Wasser, Salzsäure und Alkohol ist braungelb gefärbt. Verdünnte Salzsäure nimmt das Salz besonders in der Wärme reichlich auf, concentrirte schwieriger, in der Kälte eben nur merklich. Wasser in nicht zu grossen Mengen löst leicht, allmälig fallen Krystalle der freien Säure aus; wird gleich viel Wasser aufgegossen, ist die Zerlegung eine momentane. Alkohol löst unverändert und zumal in der Wärme sehr leicht.

Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, das zur Hälfte schon über Schwefelsäure binnen 48 Stunden, oder aber bei zweistündigem Trocknen auf 100°, vollständig aber erst bei lang fortgesetztem Trocknen auf 110—120° abgegeben wird, wobei aber gleichzeitig Salzsäureverlust eintritt und eine auch nur annähernde Constanz des Gewichtes weder früher noch später bemerkbar ist. Die so verloren gegangene Salzsäure wird selbst bei langem Stehen in trockenem Salzsäuregas vollständig nicht wieder aufgenommen.

1. 0·3230 Grm. lieferten 0·1732 Grm. AgCl u. 0·0025 Grm. Ag.
2. 0·2838 Grm. verloren über Schwefelsäure 0·0194 Grm. und lieferten 0·1488 Grm. AgCl und 0·0077 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$.	Gefunden I.	II.
HCl..13·89	13·90	14·25
1 Mol. H_2O. 6·88	—	6·83

Schwefelsäureverbindung. Xanthochinsäure mit so viel Normalschwefelsäure übergossen, dass je 1 Mol. beider Verbindungen in Wechselwirkung tritt, wird weder in der Kälte noch beim Kochen erheblich gelöst. Auch beim Eindampfen bleibt die Hauptmenge der gelben Körnchen unverändert, selbst wenn noch Schwefelsäure zugesetzt wird; auf Zusatz von Alkohol und etwas Schwefelsäure tritt jedoch rasch Lösung ein und nach dem Erkalten scheiden sich reichlich goldgelbe Prismen ab, deren Mutterlauge nur noch wenig feste Substanz gelöst enthält. Trotz des Schwefelsäureüberschusses sind die gelben Krystalle keine saure, sondern eine neutrale salzartige Verbindung, die Krystallwasser enthält, von dem zwei Drittheile beim Trocknen bis 130° entfernt werden, der Rest aber auch bei 190° nicht abgegeben wird.

0·2622 Grm. verloren bis 130° 0·0192 Grm. H_2O.
0·2607 Grm. lieferten 0·1113 Grm. $BaSO_4$
0·3082 Grm. verloren 0·0218 Grm. H_2O und lieferten 0·1347 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.	Gefunden I.	II.	III.
H_2SO_4 . . . . . 18·14	—	17·96	18·38
2 Mol. H_2O . 6·66	7·32	—	7·07

Platindoppelsalz. Beim Vermischen der salzsauren Lösung von Xanthochinsäure mit Platinchlorid bildet sich fast augenblicklich ein Haufwerk breiter Nadeln von gelbbrauner Farbe und lebhaftem Glanze, die nach dem Pressen und Trocknen dem Musivgold ähnlich erscheinen. Das einemal, wo wenig freie Salzsäure in Lösung war, wurde die Verbindung durch Waschen mit Wasser, das anderemal, wo ausserdem Salzsäure im starken Überschusse zugesetzt wurde, nur durch Absaugen und Abpressen von anhaftender Mutterlauge befreit, in beiden Fällen war die Zusammensetzung der Krystalle dieselbe.

1. 0·2702 Grm. verloren bis 120° 0·0218 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0406 Grm. Pt.
2. 0·2904 Grm. lieferten 0·1906 Grm. Ag Cl u. 0·0032 Grm. Ag.
3. 0·3125 Grm. verloren bis 105° getrocknet 0·0248 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0473 Grm. Pt.

Aus diesen Zahlen lässt sich zwanglos nur die etwas ungewöhnliche Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$ berechnen. Dass nicht ein blosses Gemisch eines normal zusammengesetzten Platinsalzes mit freier Säure vorliegt, dafür spricht einerseits das homogene Aussehen, andererseits der Umstand, dass zwei verschiedene Darstellungen unter wechselnden Bedingungen dieselbe Substanz lieferten.

Berechnet für $(C_{10}H_7NO_3)_4H_2Cl_6Pt + 6H_2O$.	Gefunden		
	I.	II.	III.
$6H_2O$ . . 8·48	8·07	—	7·93
Pt = 15·31	15·03	—	15·13
Cl = 16·65	—	16·60	—

Verhalten der Xanthochinsäure bei höherer Temperatur.

Wird die freie Säure in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen vermittelst eines Bades von Eisenfeile erhitzt, so tritt erst oberhalb 300° Verflüssigung ein und es entweicht später stürmisch Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung bei vorsichtigem Erhitzen aufgehört, so beträgt der Gewichtsverlust wenig mehr, als sich für die Zersetzungsgleichung

$$C_{10}H_7NO_3 = C_9H_7NO + CO_2$$

berechnet.

Das Gasableitungsrohr enthält ein geringes gelbes Sublimat unveränderter Säure, die Schmelze im Kölbchen ausser etwas kohliger Substanz eine Substanz von gleichzeitig basischen und phenolartigen Eigenschaften, die nach diesen und ihrem sonstigen Charakter als ein Oxychinolin aufzufassen sein wird.

In Folge einer äusseren Veränderung, die mir den Abschluss dieser Arbeit nahelegte, konnte dieser Theil der Untersuchung nicht beendet werden, ich behalte mir jedoch vor, über dieses Oxychinolin demnächst weitere Mittheilung zu bringen.

Es lässt sich heute aber schon die Constitution der Chininsäure dahin präcisiren, dass sie ein carboxylirtes, methoxylirtes Derivat des Chinolins oder, was weniger wahrscheinlich, einer isomeren Base ist. Die Überführung der Chininsäure in dieselbe Tricarbopyridinsäure, wie sie aus der Cinchoninsäure entsteht, spricht einmal dafür, dass thatsächlich das Chinolin, welches einen

Theil des Cinchoninmoleküls ausfüllt, auch im Chininsäure liefernden Rest enthalten ist, sie beweist aber auch, dass die Methoxylgruppe der letztgenannten Säure nicht im Pyridin-, sondern im Benzolring angenommen werden muss. Weiters folgt, dass auch die Carboxylgruppe der Chininsäure unmittelbar mit dem Pyridinrest und an derselben Stelle in Verbindung steht, an der die Cinchoninsäure ihre Carboxylgruppe besitzt.

Trotz vieler Mühe ist die Untersuchung der aus dem Chinin Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin durch Oxydation entstehenden syrupösen Säuren nur wenig fortgeschritten, alle Beobachtungen weisen aber auf die Identität dieser aus verschiedenen Alkaloiden derivirenden Körper hin.

Bewahrheitet sich diese, wie ich glaube nicht grundlose Vermuthung, dann besitzen die vier genannten Pflanzenbasen ein und denselben Rest gemeinschaftlich und dieser Rest ist, wie noch nicht abgeschlossene Versuche bestätigen, derjenige, der bei der Spaltung des Chinins und Cinchonins mit Ätzkali, Äthylpyridin liefert.[1] Der andere Rest ist für die Alkaloidpaare verschiedener Zusammensetzung verschieden, gleich bei den isomeren Alkaloiden und die einzige Differenz, die sich für diesen Theil des Moleküls und somit für die Alkaloide vielleicht selbst ergibt, ist, dass an Stelle des Wasserstoffs in dem einen, die Gruppe OCH_3 in dem anderen eingetreten ist.

Künftige Untersuchungen müssen erst lehren, ob noch weitere Unterschiede in der Constitution bestehen oder nicht, ob insbesondere der Hydroxylgruppe, die nach Hesse's neuester Arbeit in den Chinaalkaloiden befindlich ist und die zweifellos in keinem der stickstoffhältigen Kerne sitzt, hierin eine besondere Rolle zuzuschreiben kommt.

Die Thatsache, dass die isomeren aber optisch entgegengesetzt wirkenden Alkaloide die gleichen Spaltungsproducte liefern, könnte ja etwa auf sogenannt physikalische Isomeriegründe hindeuten und es wäre die vollständige Erkenntniss dieser gegenwärtig so vielfach untersuchten Körper dann schwieriger, als man heute, wo eine gewisse Orientirung schon erreicht ist, vielleicht glauben sollte.

---

[1] Butlerow und Wischnegradsky Ber. f. 1879, 1480 u. 2093.

Ich möchte daher zum Schlusse nur kurz erwähnen, dass mir die bisher erkannten Thatsachen allerdings dafür zu sprechen scheinen, dass ein Rest der Fettsäuregruppe die Verbindung der beiden stickstoffhältigen Kerne im Cinchonin, Chinin und auch in ihren Isomeren herstellt, wie es Wischnegradsky (Ber. f. 1879, 1480, dann Wischnegradsky-Krakau Ber. f. 1880, 2310) annimmt, dass aber gewichtige Gründe seiner ferneren Anschauung entgegenstehen, dass die Stickstoffatome an der Verkettung des Moleküls besonderen Antheil nehmen.

Die Pietät für einen so früh dahingeschiedenen Fachgenossen erheischt es wohl, diese Auseinandersetzung zu verschieben, bis das experimentelle Material mehr als die blosse Negation gestattet.

Notiz über einige Chininverbindungen.

Von **Zd. H. Skraup.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Nachstehende Chininverbindungen sind schon vor längerer Zeit gelegentlich einer Untersuchung über die Natur des Sauerstoffs im Chininmolekül erhalten worden. Wenngleich die erzielten Resultate nicht belangreich für die besagte Frage sind, die inzwischen von O. Hesse[1] in viel exacterer Weise gelöst wurde, so dürfte die Veröffentlichung derselben doch insofern einigen Werth haben, als sie zur Charakterisirung des Chinins beiträgt.

Chinindiäthyljodid. Diese schön krystallisirte Substanz bildete sich bei einem Versuche durch gleichzeitiges Einwirken von Ätzkali und überschüssigem Äthyljodid auf in Alkohol gelöstes Chinin, Äthyläther eines Jodäthyladditionsproductes darzustellen.

Nach achtstündigem Erhitzen im Wasserbad zeigte sich im verschlossenen Rohr reichlich Jodkalium abgeschieden, die abgegossene braune Lösung, die noch stark nach Äthyljodid roch, im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, hinterliess bräunliche Krystalle. Durch Auflösen in heissem Wasser kann eine harzige Verunreinigung entfernt werden, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das Reactionsproduct endlich in rein gelben Krystallen erhalten, die meist tafelförmige Ausbildung haben.

Unter Wasser erhitzt schmelzen sie zu einem gelblichbraunen Öl, das beim Schütteln sich mit der oberstehenden Flüssigkeit leicht mischt, worauf die Färbung vollständig verschwindet. Sie sind ferner leicht in absolutem und wässerigem Alkohol löslich, nicht in Äther.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 205, 314.

0·2769 Grm. lieferten 0·4188 Grm. CO_2 und 0·1416 Grm. H_2O.
0·3717 Grm. mit Silbernitrat umgesetzt gaben 0·2455 Grm. JAg und 0·0035 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2+3H_2O$	Gefunden
C.....41·73	41·25
H..... 5·79	5·68
J.....36·81	36·81

0·3605 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0.0266 Grm. H_2O.

Berechnet	Gefunden
$3H_2O$...7·82	7·38%

Schon unter 100° färben sich die Krystalle an den Kanten röthlich, bei 115° ist das Ganze zur röthlichgelben Masse geschmolzen, die mit Wasser übergossen allmälig rein gelb und krystallinisch wird, und nach erfolgter Lösung beim Verdunsten wieder die beschriebenen gelben Krystalle liefert.

Herr Professor v. Lang hatte die Güte diese Krystalle krystallographisch untersuchen und hierüber mittheilen zu wollen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Elemente: $a : b : c = 1·7291 : 1 : 1·2135$

$ac = 107°6'$

Beobachtete Flächen: 100, 001, 110, 111, von denen 001 vorherrscht.

Chininkupferacetat. Um zu versuchen, ob nicht Metallderivate des Chinins darstellbar wären, wurde eine verdünnt alkoholische Lösung von Chinin mit essigsaurer Cuprammoniumlösung vermischt und über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Aus der blauen nicht mehr nach Ammoniak riechenden Flüssigkeit hatten sich nach mehrtägigem Stehen grüne Kryställchen abgesetzt, die durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol, endlich Trocknen auf poröser Platte von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie scheinen Krystallwasser zu enthalten, verändern

schon beim Stehen über Schwefelsäure ihre Farbe, die grünlichblau wird, an der Luft aber in wenig Augenblicken in die ursprüngliche wieder übergeht.

Die über Schwefelsäure dann bei 103° getrocknete Substanz lieferte:

I. 0·3510 Grm. gaben 0·7665 Grm. CO_2, 0·1924 Grm. H_2O und 0·0563 Grm. CuO.
II. 0·3781 Grm. gaben 0·0610 CuO.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2Cu(C_2H_3O_2)_2$	Gefunden	
	I	II
C .....60·13	59·55	—
H ..... 5·93	6·09	—
Cu.....12·54	12·79	12·77

Die Essigsäure wurde qualitativ nachgewiesen.

Ein Körper dieser Zusammensetzung kann am einfachsten als molekulare Verbindung von Chinin und Kupferacetat, er könnte aber auch als essigsaures Chininkupferacetat ($C_2H_4O_2$)($C_{20}H_{23}N_2O_2CuC_2H_3O_2$) betrachtet werden.

Chininsilbernitrat. Dieser in schönen weissen Nadeln krystallisirende Körper wurde ähnlich dem Kupfersalz erhalten. Er enthält Salpetersäure und stimmt, was Löslichkeit betrifft, mit der von Stenhouse[1] dargestellten isomeren Verbindung von Chinidin (Hesse's Conchinin) mit salpetersaurem Silber vollkommen überein.

0·3784 Grm. lufttrockene Substanz hinterliessen 0·0809 Grm. Ag.
0·3766 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·6665 Grm. CO_2 und 0·1753 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2AgNO_3$	Gefunden
C .....48·48	48·26
H ..... 4·84	5·17
Ag ....21·81	21·35

[1] Ann. Chem. Pharm. 129, 17.

Es lässt sich diese Substanz analog dem Kupfersalz auch als $NO_3H.C_{20}H_{23}N_2O_2Ag$ auffassen.

Als eine verdünnte alkoholische Lösung von Chinin mit wenig mehr als 1 Molekül Ammoniak und hierauf mit stark überschüssigem Silbernitrat vermischt wurde, schied sich ein gelatinöser Niederschlag von weisser Farbe ab, der mit Wasser und verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf einer porösen Platte ausgebreitet, schon während des Trocknens über Schwefelsäure stellenweise eine bräunliche Farbe annahm, die bei höherer Temperatur intensiver wurde.

0·3948 Grm. über H_2SO_2 getrocknet hinterliessen 0·1046 Grm. Ag.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{23}AgN_2O_2$
26·5	25·06

Trotz der bedeutenden Differenz dürfte der Körper wohl als Chininsilber aufgefasst werden können und dann sind wohl auch die zwei früher beschriebenen Salze nicht anders als Chininsalze anzusehen, in denen ein Hydroxylwasserstoff des Alkaloids durch Metall vertreten ist.

Über Condensationsproducte des Isobutyraldehydes.

Von W. Fossek.

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Über Aufforderung des Herrn Professor Lieben liess ich eine concentrirte Natriumacetatlösung auf Isobutyraldehyd einwirken, in der Erwartung, analoge Körper, wie sie unter Einfluss dieses Salzes aus Acetaldehyd hervorgehen, zu erhalten. Die dabei entstandenen Producte sind der Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Zur Darstellung des Isobutyraldehydes wendete ich so ziemlich dasselbe Verfahren an, welches Lipp[1] gebrauchte, nur brachte ich einige kleine Abänderungen in Anwendung, die an sich nicht bedeutend, doch eine nicht unbeträchtliche Besserung in der Ausbeute im Gefolge zu haben scheinen. In einen mit Isobutyralkohol (200 Grm.) beschickten Kolben, der vorher im Wasserbade auf 90° erwärmt wurde und durch den ein langsamer Kohlensäurestrom ging, liess ich eine für die Oxydation der nur halben Menge Alkohol hinreichende berechnete Menge stets warm gehaltenen Chromsäuregemisches (133 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 450 Grm. H_2O, 180 Grm. H_2SO_4) in kleinen Tropfen einfliessen, während gleichzeitig die Destillation des Aldehydes von statten ging. Dieses Verfahren ergab an bei 60—64° siedendem Isobutyraldehyd, der ohne weitere Reinigung zu den ferneren Versuchen verwendet wurde, eine Ausbeute von nahezu 64 Procent von dem in Verwendung genommenen Alkohol entgegen 45 Procent nach Lipp.

In den Literaturangaben der letzten Jahre finden öfter Producte Erwähnung, welche durch Behandlung des Isobutyraldehydes mit Kaliumhydrat, mit Chlor oder mit kohlensaurem

[1] Ann. Chem. Pharm. 205, 1.

Kalium entstanden sind, die meistens schon vom Autor für Condensations- oder Polymerisationsproducte gehalten werden, deren nähere Erforschung aber noch niemals hinreichend vorgenommen wurde.

Schon als Pfeiffer [1] die nächsten Derivate des Isobutyraldehydes näher untersuchte, erwähnt er eines eigenthümlich riechenden zwischen 145—155° übergehenden Körpers, der durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Isobutyraldehyd entstand.

Auch Krämer [2] beobachtete schon beim Einleiten von Chlor in unreinen Isobutyraldehyd die Bildung eines „Condensationsproductes", das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, sich bei der Destillation, die bei 170° begann, zersetzte.

In letzterer Zeit hat es Urech [3] versucht, auf dem von Gäss und Hell beim Valeraldehyd mit Erfolg eingeschlagenen Wege, durch ein Zwischenproduct zu den Condensationsproducten des Isobutyraldehydes zu gelangen. Durch Behandeln des Isobutyraldehydes mit Pottasche erhielt er einen zähflüssigen polymeren Körper, der sich bei der Destillation zersetzte und zwar unter Abscheidung von Isobutyraldehyd, Wasser und höher siedenden esterartig riechenden Verbindungen. Diese letzteren zerlegte er in einen über 200° siedenden restirenden Theil und ein bei 155° übergehendes Product, dessen Elementaranalyse ihn bestimmte, diesen Körper als eine Zusammenlagerung dreier Moleküle Isobutyraldehyd unter Austritt eines H_2O entstanden zu denken und demnach für ihn die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ aufzustellen. Die über 200° siedende, gelbgefärbte, verschieden riechende und weniger leicht bewegliche Substanz unterwarf er keiner weiteren Untersuchung, da er durch die Destillation kein innerhalb engerer Grenzen übergehendes Product abzuscheiden vermochte.

Mit diesen bisher nur in den angeführten wenig scharfen Umrissen beschriebenen Körpern zeigen die Producte viele Ähnlichkeit, die ich durch die Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd erhielt, so dass ich ihre Identität mit diesen fast vermuthen möchte.

---

[1] Ber. d. chem. Ges. V. 699.

[2] Ber. d. chem. Ges. VII. 252.

[3] Ber. d. chem. Ges. XII. 191 u. 1744.

Darstellung der Condensationsproducte.

Verschiedene Versuche zur Ermittlung des zur Bildung von Condensationsproducten günstigsten Verhältnisses von Natriumacetat zu Isobutyraldehyd führten zu dem Ergebniss, dass weder die Menge der zugesetzten Salzlösung, noch deren Concentration von erheblichem Einfluss auf die Codensation selbst zu sein scheint. Diese im ersten Augenblicke etwas befremdende Wahrnehmung scheint mir aber mit der geringen Löslichkeit des Isobutyraldehydes in Wasser- und Salzlösungen im Zusammenhange zu stehen. Die Einwirkung der beiden Flüssigkeiten wird vornehmlich auf ihre Berührungsflächen beschränkt sein, deren Dimensionen aber bis zu einem gewissen Grade ziemlich unabhängig von der Menge bleiben.

Kaliumacetat scheint weniger energisch zu wirken, als das Natriumsalz. Zinkchlorid in sehr geringer Menge zugesetzt, verwandelte nach einiger Zeit und ohne Anwendung von Erwärmung sämmtlichen Isobutyraldehyd in die trimolekulare polymere Modification.

Nach dem von Lieben und Zeisel bei verschiedenen Aldehyden schon angewandten Verfahren, schloss ich gleiche Volume von Isobutyraldehyd und einer concentrirten Natriumacetatlösung in Glasröhren ein und setzte diese durch 60—70 Stunden im Luftbade einer Temperatur von circa 150° aus. Nach dieser Zeit wurde der gesammte Inhalt der Röhren, dessen Aldehydschichte inzwischen merklich ihr Volum verringert und eine gelbbräunliche Farbe angenommen hatte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wodurch eine theilweise Trennung der entstandenen Producte erreicht wurde.

In die Vorlage ging als mit Wasserdämpfen flüchtig zuerst der unverändert gebliebene Aldehyd und später ein von diesem ganz verschieden angenehm esterartig riechendes etwas gelblich gefärbtes Product über, das sich in der Aldehydschichte löste. Im Rückstand, also mit Wasserdämpfen nicht oder nur wenig flüchtig verblieb auf der Natriumacetatlösung schwimmend, neben wenig gelblichem Harz, ein ziemlich dickflüssiges gelbbraunes Öl von ganz eigenartigem aber schwachem Geruch.

Den mit Wasserdampf flüchtigen Theil will ich als I., den im Rückstand gebliebenen als II. Product beschreiben.

I. Product.

Das mit Wasserdampf übergegangene Destillat bestand aus zwei Schichten; einer zum grössten Theil aus Isobutyraldehyd bestehenden, oberen öligen und einer wässerigen. Dieser letzteren wurden vorerst durch eine Reihe von Destillationen die darin in geringem Masse gelösten öligen Producte entnommen und diese dann mit der öligen Schichte vereinigt, weiter ausfractionirt.

Bis 120° ging neben etwas Wasser eine wasserhelle Flüssigkeit über, die noch immer den charakteristischen Geruch des Isobutyraldehydes zeigte. Das Destillat färbte sich über 120° gelblich und ein angenehmer esterartiger Geruch trat hervor, der nun alle Fractionen, die bis 150° übergingen, begleitete.

Mit dieser Temperatur aber fing zugleich die Substanz im Destillirkölbchen an, sich unter Braunfärbung und mit Knistern begleiteter Wasserabspaltung zu zersetzen. Wurde demungeachtet weiter erhitzt, so destillirte unter beharrlichem Steigen der Quecksilbersäule des Thermometers ein dickflüssiges, gelbes Öl von scharfem und brenzlichem Geruch und eben solchem Geschmack über, bis gegen 350° die Destillation stille stand und eine theerartig aussehende und frappant nach Theer riechende Masse zurückblieb.

In Folge dieser Wahrnehmung schien es zweckmässig, die fernere Bearbeitung in der Weise vorzunehmen, dass aus den unter normalen Druck bis 130° übergegangenen Fractionen zuerst der Isobutyraldehyd abgeschieden und zu weiteren Condensationen verwendet wurde, während die dabei zurückbleibenden höher siedenden Theile die Destillation im Vacuum erfuhren.

Dabei ist zu erwähnen, dass der aus diesen Fractionen wieder gewonnene Isobutyraldehyd einen bedeutend niedrigeren Siedepunkt zeigte, (bei 56°) als der ursprünglich zur Condensation verwendete (der von 60 — 64° überging), was wohl darauf hindeutet, dass das als Verunreinigung im Aldehyd vorhanden gewesenen Aceton vom Natriumacetat nicht angegriffen und darum in relativ grösserer Menge in dem wiedergewonnenen Theile des Isobutyraldehydes enthalten ist.

Die unter gewöhnlichem Luftdruck über 130° siedenden Theile spalteten sich durch Fractionirung im evacuirten Raume bei circa 18 Mm. Druck in zwei Hauptfractionen, von welchen

die eine zwischen 50 und 70°, die andere, der Menge nach weit geringere, bei 140° überging. Nach dieser Abtrennung des höher siedenden Productes, das sich identisch mit dem erwies, welches bei der ersten Destillation mit Wasserdämpfen mit dem Natriumacetat im Rückstand blieb und auch mit diesem vereinigt wurde, konnte das weitere Ausfractioniren des niederer siedenden Theiles wieder unter Atmosphärendruck vorgenommen werden, ohne dass die geringsten Zersetzungs-Erscheinungen auftraten.

Nach einer Reihe von Destillationen, bei welchen, wie bei allen früheren, jede Berührung mit Luft sorgfältigst vermieden und welche daher sämmtlich im Kohlensäurestrom vorgenommen wurden, erhielt ich ein bei 149—151° übergehendes, wasserklares und ziemlich dünnflüssiges Product von dem schon oft erwähnten angenehmen, esterartigen Geruch, das mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum davon abdestillirt wurde. Die Elementaranalysen, zu welchen ich Kupferoxyd verwendete, ergaben mir einige Schwierigkeiten, indem ich so lange einen zu niederen Percentgehalt an Kohlenstoff fand, bis ich die Ursache davon in unvollständiger Verbrennung erkannte und das Kupferoxyd mit Bleichromat vertauschte. Die mit Bleichromat ausgeführten Analysen gaben folgende Zahlen:

I.	0,2572 Grm. Substanz gaben	0,7210 CO_2	und 0,2564 H_2O
II.	0,1803	0,5033	0,1823
III.	0,2468	0,6842	0,2403

Für 100 Theile:

Berechnet für $C_8H_{14}O$	Gefunden I.	II.	III.
C = 76,19	76,45	76,13	75,62
H = 11,11	11,00	11,23	10,85
O = 12,70			
100,00			

Die gefundenen Zahlen zeigen genügende Übereinstimmung mit denen, welche dem Körper $C_8H_{14}O$ zukommen. Seine Entstehung findet Ausdruck durch die Gleichung:

$$2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O.$$

Er reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels und gibt mit Natriumbisulfit eine krystallinische

Verbindung, durch welche Eigenschaften seine Aldehydnatur ausser Zweifel steht. Bei der Natriumbisulfitverbindung ist zu erwähnen, dass diese Verbindung nicht aus einer Lösung des Körpers $C_8H_{14}O$ in gesättigter Natriumbisulfitlösung (wie beim Crotonaldehyd) hervorging, sondern dass sich die krystallinische Verbindung nach einigem Umschütteln der beiden Flüssigkeiten abschied, ohne dass eine Lösung dabei zu bemerken war. Auch beim Zusetzen von Soda zu einer wässerigen Lösung dieser Verbindung, zeigte diese ein anderes Verhalten, als die analoge Verbindung des Crotonaldehydes, indem sie dadurch zerlegt und nahezu alles Condensationsproduct abgeschieden wurde.

Bromaddition. Wurde in ein mit Eis gut gekühltes Substanzröhrchen, das das erhaltene Condensationsproduct enthielt, Brom in kleinen Tropfen einfallen gelassen, so verschwanden die ersten unter starkem Zischen spurlos in der Flüssigkeit, die später zugesetzten aber brachten in dieser eine Missfärbung hervor, welche das Ende der Reaction nicht erkennen und so die quantitative Bestimmung der verbrauchten Brommenge nicht ausführen liess. Ich versuchte daher ein Verdünnungsmittel anzuwenden. Bei einem ersten Versuche wurden 0,3021 Grm. Substanz mit der zehnfachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffes versetzt und bei guter Kühlung Brom in kleinen Tropfen und langsam zugesetzt, bis die rothe Färbung nicht mehr verschwand. Ich verbrauchte dazu 0,3878 Grm. Brom, während nach der Theorie ($C_8H_{14}O + Br_2$) sich 0,3756 Grm. berechnen. Ein zweiter Versuch, bei welchem ich das zugesetzte Brom mit Schwefelkohlenstoff verdünnt hatte, ergab auf 0,2217 Grm. $C_8H_{14}O$ eine verbrauchte Brommenge von 0,2938 (theoretisch 0,2815). Mit saurem schwefligsauren Natron lieferte auch das Bromadditionsproduct noch eine krystallinische Verbindung.

Durch diese Addition von 2 Br auf 1 Molekül $C_8H_{14}O$ ist die Stellung dieses Productes, dessen Aldehydnatur schon erwiesen wurde, als in die Reihe der ungesättigten Verbindungen gehörend, wohl zur Genüge festgestellt.

In welcher Weise aber die Entstehung dieses Körpers durch Zusammenlagerung 2 Moleküle C_4H_8O unter Austritt eines H_2O gedacht werden kann, welche Stelle die doppelte Binduug einnimmt, darüber konnten mir möglicherweise die Oxydations-

producte einigen Aufschluss geben, deren Darstellung ich nun unternahm.

Oxydationsversuche. Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den ungesättigten Körper $C_8H_{14}O$ konnte nach den von Lieben und Zeisel bei den Aldehydcondensationsproducten $C_6H_{10}O$ und C_5H_8O gemachten Beobachtungen, je nach ihrer mehr weniger energischen Wirkung verschieden verlaufen. Bei Anwendung starker Oxydationsmittel stand wohl eine Zerreissung des complicirten Moleküls und dadurch bedingte Entstehung niederer zusammengesetzter Säuren in Aussicht. Bei weniger kräftig wirkenden konnte jedoch auch die Entstehung einer dem condensirten Aldehyd entsprechenden ungesättigten Säure von der Formel $C_8H_{14}O_2$ erwartet werden. Demgemäss brachte ich zwei Verfahren in Anwendung, deren eines auf der stark oxydirenden Wirkung des Bichromates, deren anderes aber auf der wenig heftigen Einwirkung des Sauerstoffes der Atmosphäre beruhte.

Wurde Kaliumbichromat in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit dem Condensationsproduct zusammengebracht, so trat nach einigen Tagen und ohne Anwendung irgend welcher Erwärmung eine vollständige Reduction des Bichromates ein. Bei der Destillation der grünen Flüssigkeit mit Wasserdampf ging ein stark saures wässeriges Destillat über, auf dessen Oberfläche neben nicht angegriffener Substanz ein ganz eigenthümlich nach der gelben Rübe *(Daucus Carota)* riechendes Öl schwamm, das auch theilweise in der Flüssigkeit gelöst war. Dieses neutrale Öl wurde zwar oberflächlich isolirt, doch wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht. In dem bei der Destillation im Kolben gebliebenen grünen Rückstand ergab die Prüfung auf fixe Säuren kein Resultat.

Aus dem die entstandenen sauren Producte in wässeriger Lösung enthaltenden Destillate wurden durch fractionirte Sättigung mittelst frisch gefälltem kohlensauren Kalk und darauffolgender Destillation fünf Fractionen von Kalksalzen abgeschieden.

Die Ca-Bestimmung der beiden ersten und der beiden letzten Fractionen ergab in den bei 100° getrockneten Substanzen folgende Zahlen:

I. Fraction	0,3604	Substanz	gaben	0,1334	CaO
II. „	0,3176	„	„	0,1120	„
IV. „	0,3306	„	„	0,0920	„
V. „	0,1988	„	„	0,0534	„

Ergibt Ca in 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet auf essigs. Calcium.
I. Fract. . . . 26,43	25,31
II. „ . . . 25,19	
	auf isobuts. Calcium.
IV. Fract. . . . 19,87	18,69
V. „ . . . 19,18	

Die Zahlen der II. Fraction kommen den auf essigsauren, die der V. Fraction den auf isobuttersauren Kalk (durch die leichtere Löslichkeit im heissen als im kalten Wasser als dieser erkannt) berechneten ziemlich nahe und lassen daher die Entstehung dieser beiden Säuren bei der Oxydation dieses Condensationsproductes durch Kaliumbichromat als erwiesen erscheinen. Dennoch scheinen mir diese Daten zur Entscheidung für die Constitution der Formel nicht hinreichend zu sein, und ich will vorerst neue weitere Versuche anstellen, bevor ich mich für die Aufstellung einer Structurformel entscheide.

Die Oxydation, die durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligt werden sollte, veranstaltete ich in der Weise, dass ich die Substanz in einem flachen Schälchen über Kaliumhydrat circa zwei Monate der Berührung mit trockener Luft aussetzte. Ab und zu leitete ich auch einen Sauerstoffstrom darüber.

Die Flüssigkeit im Schälchen wurde unter dem Einfluss der Luft, ohne sich dunkler zu färben, dickflüssig und zeigte keine merkliche Volumabnahme. Das Kaliumhydrat zerbröckelte nach dieser Zeit bei Berührung und erschien gelb gefärbt.

Nun schied ich vorerst die vom Kaliumhydrat aufgenommenen wie ich erwarten konnte, flüchtigsten Säuren, durch Versetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriger Destillation ab und sättigte das saure Destillat vollständig mit kohlensaurem Kalk.

Das resultirende bei 100° getrocknete Salz gab bei der Ca-Bestimmung folgende Zahlen:

0,3466 Grm. Substanz ergaben 0,1184 CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet für essigsaures Calcium.
Ca = 24,39	25,31

Den dickflüssigen Inhalt des Schälchens unterwarf ich so lange der Destillation mit Wasserdampf, bis das übergehende Destillat kaum mehr auf blaues Lakmuspapier reagirte. Dabei zeigte es sich, dass die angewandte Substanz fast vollständig oxydirt war, denn an der Oberfläche des Destillates erschienen nur wenige kleine Tröpfchen, die nach Absättigung des sauren Destillates nicht verschwanden und sich durch den Geruch als unverändertes Condensationsproduct erkennen liessen.

Der wässerige Rückstand im Kölbchen war gelblich gefärbt, aber vollkommen klar und von stark saurer Reaction. Durch Sättigung dieses Rückstandes, sowie des Destillates mit kohlensaurem Kalk erhielt ich zwei Salzlösungen, welche ich im Wasserbade etwas einengte und im Vacuum zur Trockene brachte.

Bis nun untersuchte ich nur das aus dem Destillate dargestellte Kalksalz. Dieses hatte kaum eine krystallinische Structur, sah bräunlich aus und zersetzte sich beim Erhitzen auf 100°.

Die Ca-Bestimmung der im Vacuum zum constanten Gewichte gebrachten Substanz hatte folgendes Resultat:

0,2778 Grm. Substanz gaben 0,0534 Grm. CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden.	Berechnet für $(C_8H_{13}O_2)_2Ca$
Ca = 13,73	12,42

Obgleich diese Zahlen nicht scharf stimmen, halte ich es doch für sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende Salz die Säure enthält, welche der Formel $C_8H_{14}O_2$ entspricht.

II. Product.

Als zweites Product, welches durch die Einwirkung des Natriumacetates auf Isobutyraldehyd entstand, erhielt ich jenes

hochsiedende Öl, das mit Wasserdämpfen wenig flüchtig, bei der ersten Destillation des Röhreninhalts mit der Natriumacetatlösung im Kolben zurückblieb.

Vom Natriumacetat getrennt, nahm ich die fernere Fractionirung, da dieses Product sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck zersetzte, im evacuirten Raume vor. Nach einer Reihe solcher Operationen erhielt ich schliesslich die Hauptmenge davon, als eine unter einem Druck von 18 Mm. bei 136—138° siedende, fast farblose, wenig bewegliche Flüssigkeit, vom angenehmen aber schwachen Geruch und bitteren kratzenden Geschmack. In Wasser zeigte es sich unlöslich, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Mit einer gesättigten Lösung sauren, schwefeligsauren Natrons geschüttelt, löste es sich nicht darin, schied aber nach einiger Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine krystallinische Verbindung ab. Mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, gab es auf Zusatz von Alkohol einen Silberspiegel. Brom addirte es nicht und erlitt mit Luft in Berührung gebracht keine Veränderung.

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0,2412 Grm. Substanz gaben 0,5923 CO_2 und 0,2368 H_2O
II. 0,2330 „ „ „ 0,5725 CO_2 „ 0,2247 H_2O

Auf 100 Theile:

Berechnet für C_4H_8O	Gefunden. I.	II.
C = 66,67	66,96	67.00
H = 11,11	10,91	10,71
O = 22,22		
100,00		

Demnach erscheint dieses Product als ein Polymeres des Isobutyraldehydes und zwar wie zwei im luftleeren Raume vorgenommene Dampfdichtebestimmungen erwiesen, als eine aus zwei Molekülen Isobutyraldehyd bestehende, bis nun nicht bekannte Modification, der die Formel $C_8H_{16}O_2$ entspricht. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben die Zahlen 5,25 und 5,19, während sich 5,00 für $C_8H_{16}O_2$ berechnet.

Oxydation. Eine fernere Orientirung über die Constitution dieses Körpers konnte ich von den Producten seiner Oxydation erwarten.

Verdünnte Kaliumbichromatlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wirkte schon bei Zimmertemperatur oxydirend darauf ein. Nach circa 10 Tagen war das Bichromat vollständig reducirt. Beim Öffnen des Rohres trat unter geringem Druck ein Gas aus, das sich beim Durchleiten durch Barytwasser als Kohlensäure erwies.

Die weiteren Operationen nahm ich wieder in der Weise vor, dass ich den Röhreninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterwarf. Der grüne Rückstand enthielt keine fixen Säuren. Mit dem stark sauren Destillat war auch zugleich in geringer Menge ein Öl übergegangen, welches sich als ein Gemisch der zur Oxydation (im Ueberschuss) verwendeten Substanz und eines anderen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, höchst angenehm riechenden und dünnflüssigen Productes, das ich bis nun nicht weiter untersuchte, erkennen liess.

Das säurehaltige Destillat versetzte ich mit einer ungenügenden Menge frisch gefällten kohlensauren Kalkes, destillirte davon ab und neutralisirte das neuerdings erhaltene Destillat nun vollständig. Demnach hatte ich zwei Fractionen eines Kalksalzes in Händen, welche mir über die bei der Oxydation entstandenen Säuren Aufschluss zu geben versprachen. Die vollkommene Übereinstimmung in der krystallinischen Structur liess übrigens schon ihre gleichartige Zusammensetzung, welche die folgenden Analysen noch bestimmter darlegten, vermuthen.

In den bei 100° getrockneten Fractionen nahm ich die Ca-Bestimmung vor, die zu folgenden Resultaten führte:

I. Fraction 0,2649 Grm. Substanz gaben 0,0682 Grm. CaO
II. Fraction 0,1563 „ „ „ 0,0406 Grm. CaO

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet für isobutts. Calc.
I.	Ca = 18,39	18,69
II.	Ca = 18,55	

Nach diesem Ergebniss erscheint es kaum zweifelhaft, dass dieser als zweites Product bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd entstandene hochsiedende Körper eine einfache dimolekulare polymere Modification des Isobutyraldehydes darstellt, in welcher die zwei Aldehydmoleküle etwa durch ihren Sauerstoff miteinander verkettet sind, ohne eine tiefer greifende Änderung oder Condensation erfahren zu haben.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Lieben, welcher mir während der Ausführung dieser Arbeit in ausgiebigster und zuvorkommendster Weise seinen Beistand lieh, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Über einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäure-Ester.

Von Dr. **S. Lustgarten,**
Demonstrator am Laboratorium für medicinische Chemie.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

In einer im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit über Glycogen erwähnt Abeles [1] eines durch Einwirkung von Salpetersäure auf Glycogen entstehenden Körpers, der von ihm nicht näher untersucht wurde. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers aufgenommen und bin zu Resultaten gelangt, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Zum Zwecke der Darstellung bereitete ich mir nach der Brücke'schen Methode [2] mit der von Abeles [3] angegebenen Modification, die Eiweisskörper mit Chlorzinklösung heiss zu fällen, Glycogen und erhielt ein schönes, rein weisses, 0·19 Perc. Asche (Zinkoxyd) enthaltendes Präparat.

Das Nitroglycogen — so will ich den Nitrokörper vorderhand nennen — wird dargestellt, indem man Glycogen in einer in Eis gekühlten Schale mit rauchender Salpetersäure übergiesst und innig mengt, darauf mit concentrirter Schwefelsäure und abwechselnd mit Salpeter- und Schwefelsäure versetzt, bis im Ganzen $4^1/_2$ Theile Salpetersäure und $10^1/_2$ Theile Schwefelsäure verbraucht sind. Dieses Mengenverhältniss ist in Gmelin's Handbuch der Chemie für die Darstellung des Nitromannits angegeben. Beim Behandeln mit Salpetersäure löst sich ein beträchtlicher Theil des Glycogens, der übrige wird gelblich durchscheinend, beim Versetzen mit Schwefelsäure scheidet sich das Nitroglycogen

[1] Wr. Med. Jahrb. IV., 1877, pag. 558.
[2] Sitzb. d. kais. Ak. d. Wiss. II. Abth. Bd. 62, pag. 214.
[3] Wr. Med. Jahrb. IV., 1876, pag. 521.

in knolligen, weissen, klebrigen Stücken aus. Die ganze Masse wird darauf in ein grosses Becherglas gebracht, rasch mit viel Wasser vermischt, mehrmals decantirt, darauf auf dem Filter mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction gewaschen und endlich über Schwefelsäure im Finstern getrocknet. Die Ausbeute beträgt circa 140 Percent des angewandten Glycogens.

Das auf diese Weise erhaltene Product bildet theils weisse, knollige Stücke, theils ein feines weisses Pulver und ist unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, (in letzterem in kleinen Stücken etwas durchscheinend werdend) in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, in Ammoniak und Kalilauge, welche letztere es gelb und beim Erwärmen braun färben und theilweise zersetzen. Schwefelammonium sowie concentrirte Salpetersäure lösen die Nitroverbindung unter Zersetzung auf. Ein Lösungsmittel für das Nitroglycogen, das es nicht zugleich zersetzen würde, konnte nicht gefunden werden. Das Nitroglycogen zersetzt sich ferner unter Entwicklung von niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bei der Einwirkung des Tageslichtes, besonders aber des directen Sonnenlichtes, sowie beim Erwärmen auf 80—90°, verpufft, auf dem Platinbleche erhitzt, Kohle zurücklassend, explodirt aber durch Stoss, Druck und Schlag nicht.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Dunkeln getrockneten Substanz ergaben Zahlen, die gut auf die kleinste Formel $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ stimmten.

I. 0·4349 Grm. Nitroglycogen mit Kupferoxyd gemengt im Bayonnetrohr mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·4574 Grm. CO_2 entsprechend 0·1247 C und 0·1516 Grm. H_2O entsprechend 0·0168 Grm. H.

II. 0·3807 Grm. Nitroglycogen wie bei I. verbrannt, gaben 0·4013 Grm. CO_2 entsprechend 0·1095 Grm. C und 0·1320 Grm. H_2O entsprechend 0.0146 Grm. H.

III. 0·5051 Grm. durch Kochen mit Salzsäure gereinigtes Nitroglycogen nach der Dumas'schen Methode mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 46·75 CC. N bei 14·1° C. und 746 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05485 Grm. N.

IV. 0·4888 Grm. derselben Substanz wie bei III. und in gleicher Weise behandelt, gaben 46·2 CC. N bei 14° C. und 745 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05413 Grm. N.

V. 0·4962 Grm. nicht mit Salzsäure behandelten Nitroglycogens wie bei III. und IV. verbrannt, gaben 47·1 CC. N bei 21° C. und 749 Mm. Barometerstand entsprechend 0·05416 Grm. N.

	I	II	III	IV	V	Mittel
C	28·67%	28·76%	—	—	—	28·71%
H	3·86%	3·83%	—	—	—	3·84%
N	—	—	10·86%	11·07%	10·91%	10·95%

	Berechnet		Gefunden
C_6 =	72	28·57%	28·71%
H_8 =	8	3·17%	3·84%
N_2 =	28	11·11%	10·95%
O_9 =	144	57·15%	—
	252	100·00	

Spaltungsversuche mit Kalilauge, Ammoniak, kohlensaurem Baryt, Magnesiumoxyd und Natriumamalgam führten zu keinem brauchbaren Resultate. Mit Kalilauge, Ammoniak in wässeriger und alkoholischer Lösung erhitzt, erfolgt starke Bräunung der Substanz und Flüssigkeit, welche letztere nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kupferlösung reducirte. Ebenso erfolgte Bräunung beim Behandeln mit kohlensaurem Baryt, Magnesiumoxyd und Natriumamalgam; in der abfiltrirten Flüssigkeit konnte aber nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein reducirender Körper nachgewiesen werden.

Bessere Dienste leistete Schwefelammonium. Übergiesst man nämlich Nitroglycogen in einem Kölbchen mit Schwefelammonium, so erfolgt geringe Erwärmung, und man erhält nach einiger Zeit eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, in der Salpetersäure auch nicht durch Brucin nachgewiesen werden kann. Letzterer Umstand deutet darauf hin, dass der Schwefelwasserstoff des Schwefelammoniums die entstehende Salpetersäure reducirt und erklärt zugleich das Braunwerden der Lösung durch Bildung von Polysulfiden des Ammoniums. Die Lösung erfolgt viel rascher beim

Erwärmen mit Schwefelammonium, aber unter viel bedeutenderer Bräunung, wesshalb ich den Process immer bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen liess.

Bei einigen Präparaten erfolgte nicht vollständige Lösung, sondern es blieb eine geringe Menge durchscheinender, gequollenem Sago ähnlicher Körner am Boden des Gefässes zurück. Die Menge dieser war für eine eingehende Untersuchung viel zu gering, ich konnte nur erkennen, dass diese Körner durch Waschen mit destillirtem Wasser vom Ammoniak befreit weiss wurden, mit Alkalien versetzt wieder durchscheinend, ohne sich zu lösen, und dass sie sich in Salz- und Salpetersäure lösten. Ich halte diesen Körper für eine Verunreinigung des Nitroglycogens, die vielleicht dadurch entsteht, dass bei der Darstellung das Glycogen nicht innig genug mit der Salpetersäure gemengt wurde, und welche obgenannte Eigenschaften mit dem aus Stärke dargestellten Xyloidin theilt. Um ihn aus dem Nitroglycogen zu entfernen, wurde mit Salzsäure erwärmt, filtrirt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Das restirende Nitroglycogen war jetzt schneeweiss und löste sich ohne Rückstand in Schwefelammonium. Auf die Zusammensetzung hat die Behandlung mit heisser Salzsäure keinen Einfluss, wie obige Stickstoff-Bestimmungen zeigen, von denen zwei von mit Salzsäure behandelten Präparaten, eine von einem sich ohne Behandlung mit Salzsäure ohne Rückstand lösenden Nitroglycogen herrühren, und die keine nennenswerthen Differenzen zeigen.

Die Lösung des Nitroglycogens in Schwefelammonium wurde in der Weise behandelt, dass durch dieselbe so lange Luft durchgesaugt wurde, bis das ganze Schwefelammonium entfernt war, und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte. Dann wurde diese auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, von der Hauptmasse des ausgeschiedenen Schwefels durch ein Faltenfilter abfiltrirt, das noch immer trübe Filtrat so lange gekocht, bis der Schwefel sich zusammengeballt hatte und darauf abermals filtrirt. In dem nun klaren, etwas gelb gefärbten Filtrate erhielt ich durch Zusatz des 4—5fachen Volums absoluten Alkohols eine reichliche, flockige Fällung, die am Filter mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie stellte dann eine

lockere, weisse, amorphe Masse dar, die mit Wasser eine geruchlose, fade schmeckende, klare, in concentrirtem Zustande gelb gefärbte, klebende Lösung gab, und die mit Jodlösung sich nicht färbte. Diese physikalischen Eigenschaften stimmen ganz auf ein Dextrin und auch nicht minder die chemische Untersuchung, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Dieses Dextrin bei 105° getrocknet und im Sauerstoffstrom verbrannt, gab Werthe für die Formel $C_6H_{10}O_5$.

0·2742 Grm. Substanz gaben 0·4415 Grm. CO_2 entsprechend 0·1204 C und 0·1529 Grm. H_2O entsprechend 0·0169 H und hinterliessen 0·0071 Grm. Asche.

	I	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	43·91	44·44
H	6·16	6·17

Das Reductionsvermögen dieses Dextrins ist gering. In der Kälte reducirt es Fehling'sche Lösung selbst nach mehrtägigem Stehen gar nicht. In der Kochhitze scheidet sich erst nach minutenlangem Kochen ganz wenig Kupferoxydul ab, so zwar, dass eine bestimmte Menge Kupferlösung, deren vollständige Reduction einem Reductionsvermögen = 2, das des Traubenzuckers = 100 gesetzt, entsprechen würde, bei weitem nicht vollständig reducirt wird.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geht dieses Dextrin leicht und vollständig in Traubenzucker über. Schon nach einigen Minuten langem Kochen tritt Zuckerreaction auf.

0·1560 Grm. entsprechend 0·1474 Grm. aschefreier Substanz wurden durch zwei Stunden mit 20 CC. einer 4%igen Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 110° erhitzt, dann auf 50 CC. verdünnt. Der Zuckergehalt wurde mit einer Kupferlösung bestimmt, deren Titer kurz zuvor mit einer Traubenzuckerlösung von annähernd derselben Concentration gestellt worden war und von welcher 10 CC. = 0·0536 Grm. Traubenzucker entsprachen. 10 Ctm. der Kupferlösung verbrauchten nur im Mittel von drei Versuchen 16·4 CC. der aus dem Dextrin erhaltenen Zuckerlösung. Demnach enthalten sämmtliche 50 CC. dieser Zuckerlösung 0·1634 Grm. Zucker, während die aus 0·1474 Grm. Dextrin

berechnete Menge von Zucker 0·1638 Grm. beträgt. Es wurden also statt 100 Percent 99·75 Percent gefunden.

Durch Mundspeichel wird das aus Nitroglycogen gewonnene Dextrin sehr rasch, wenigstens theilweise, in Zucker übergeführt. Versetzte ich nämlich einige Cubikcentimeter einer circa $2^0/_0$igen Dextrinlösung mit der gleichen Menge filtrirten Mundspeichels, der früher mit Kupferlösung geprüft und als nicht reducirend befunden worden war, so erhielt ich mit einer Probe der Mischung schon nach 2 — 3 Minuten deutliche Zuckerreaction. Die Geschwindigkeit der Umsetzung des Dextrins in Zucker nimmt aber, wie es scheint, bald sehr ab, denn wenn ich die Mischung durch 20 Stunden auf 40 — 50° erwärmt hatte, so enthielt sie zwar etwas mehr Zucker, aber auch noch immer durch Alkohol fällbares Dextrin. Ich habe diese Versuche nicht quantitativ gemacht, weil mit Speichel versetzte Dextrinlösungen sich nach wenigen Stunden durch entstehende Bacterienmassen trüben und durch diese ein neuer unberechenbarer Factor eingeführt wird.

Das dargestellte Dextrin drehte die Ebene des polarisirten Lichtstrahles stark nach rechts. Die Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde mit dem Wild'schen Polaristrobometer unter Anwendung von Natriumlicht vorgenommen. Zur Bestimmung der Concentration der in einem mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Kölbchen bereiteten Dextrinlösung wurde eine gewogene Menge derselben in einem Porcellantiegel zur Trockene gebracht, der Trockenrückstand gewogen und verascht.

6·6697 Grm. Lösung gaben 0·8323 Grm. Trockenrückstand und 0·0202 Grm. Asche, entsprechend einem Percentgehalt von 12·175 Percent aschefreien Dextrins. Die mit dem Pycnometer vorgenommene specifische Gewichtsbestimmung gab $s = 1·0492$ bei $t = 24°$ C. bezogen auf Wasser von 4° C. Die Herstellung und optische Untersuchung fand bei 27° C. statt. Die Lösung wurde im 100 Mm. langen Rohr untersucht.

Ablesungen bei mit destillirtem Wasser gefülltem Rohre:

I	II	III	Mittel
51·03	51·05	51·02	51·03

Ablesungen bei mit der Dextrinlösung gefülltem Rohre:

I	II	III	Mittel
75·85	75·80	75·85	75·82

Der abgelesene Drehungswinkel beträgt demnach im Mittel 24·79°. Daraus ergibt sich aus der Formel $[\alpha] = \frac{100\ \alpha.}{l.\ pd.}$

$$[\alpha]_D = + 194{\cdot}00°.$$

Das aus Nitroglycogen dargestellte Dextrin theilt mit den anderen Dextrinen die Eigenschaft, sehr schwer zu dialysiren, so dass eine durch acht Tage der Dialyse ausgesetzte Dextrinlösung keine auffällige Abnahme des Dextringehaltes zeigt. Durch sein Drehungsvermögen, sein Verhalten gegen Kupferlösung und Mundspeichel unterscheidet es sich nicht unwesentlich von den bis jetzt theils aus Stärke und Glycogen (O'Sullivan,[1] Bondonneau,[2] Musculus und Gruber,[3] Brown und Heron,[4] Musculus und Mehring[5]), theils aus Traubenzucker (Musculus,[6] Musculus und Meyer[7]) dargestellten Dextrinen.

Ich muss hier noch einer merkwürdigen Eigenschaft des aus Nitroglycogen dargestellten Dextrins erwähnen, die dasselbe mit dem aus Stärke dargestellten theilt und die in dem Verhalten dialysirter Eiweisslösungen ihr Analogon findet. Beim Versuche nämlich, wässerige Dextrinlösungen mit Alkohol zu fällen, erhielt ich nicht immer die erwartete flockige Fällung, sondern auch häufig eine opalisirende, nur eine sehr geringe Menge eines pulverigen Niederschlages absetzende Flüssigkeit, oder auch eine getrübte, deren Trübung von sehr feinen Partikelchen herrührte, welche sehr geringe Tendenz, sich abzusetzen, zeigten und beim Filtriren auch bald die Filterporen verstopften. Ich vermuthete anfangs, dass die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in

[1] Monit. scient. [3]. 4. Vol. 210.

[2] Bull. de la soc. chimique de Paris [2]. 23. Vol. 98. Compt. rend. 81. Vol. 972 und 1210.

[3] Zeitsch. f. physiol. Chemie. 2. Band. 177.

[4] Liebig's Annalen. 199. Bd. 165.

[5] Bull. de la soc. chim. de Paris [2]. 31. Vol. 105.

[6] Dasselbe. [2]. 18 Bd. 68.

[7] Zeitsch. f. physiol. Chemie. 5. Bd. 122.

den verschiedenen Concentrationen der Dextrinlösungen und in den verschiedenen Mengen des zugesetzten Alkohols zu suchen sei, ohne dass es mir gelang, mich davon zu überzeugen. Ein unreines schwefelsaures ammoniakhältiges Dextrin, das ich behufs Entfernung des Salzes circa acht Tage dialysirte, führte mich auf den richtigen Weg. In dieser dialysirten Dextrinlösung entstand nämlich durch Alkohol kein Niederschlag, sondern nur Opalescenz. Als ich aber in Proben dieser opalisirenden Flüssigkeit verschiedene Salzlösungen, kohlensaure, schwefelsaure Salze, Chloride in wässeriger Lösung, essigsaures Kali, Chlorstrontium, sowie Ätzkali in alkoholischer Lösung, brachte, entstand sogleich eine dichte flockige Fällung, die sich rasch in der jetzt ganz klaren Flüssigkeit absetzte. Die zum vollständigen Ausfällen benöthigte Salzmenge ist sehr gering, und man setzt sie am besten tropfenweise so lange zu, bis die über den Niederschlag stehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Das auf diese Weise mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Salzen dargestellte Dextrin enthält selbst nach langem Waschen 2—3 Percent Asche, das mit einer alkoholischen Ätzkalilösung dargestellte sogar 5 — 6 Percent, sodass es sich im letzteren Falle wahrscheinlich um eine Verbindung des Dextrins mit Kalium handelt. Ob der starke Aschegehalt des mit Hilfe von Salzlösungen dargestellten Dextrins durch das Entstehen einer chemischen Verbindung oder durch die Eigenschaft vieler Niederschläge gelöste Stoffe mitzureissen, zu erklären ist, wage ich bis jetzt nicht zu entscheiden, obwohl mir letzteres in Anbetracht der chemischen Natur des Dextrins wahrscheinlicher erscheint. In ganz gleicher Weise verhalten sich dialysirte, aus Stärke dargestellte Dextrinlösungen.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure in dem beim Glycogen angewandten Mengenverhältnisse auf durch Dialyse und mehrmaliges Fällen durch Alkohol gereinigtes und als schneeweisse lockere Masse erhaltenes käufliches Dextrin erhielt ich nicht Nitroglycogen, sondern einen Körper, der wahrscheinlich mit dem von Bechamp[1] dargestellten Binitrodextrin identisch ist. Er stellt eine amorphe, weisse, sich sehr leicht unter Entwicklung von niederen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zersetzende Masse

[1] Compt. rend. 51. Vol. 256,

dar, die sich in absolutem Alkohol löst und 11·53 Percent Stickstoff enthält.

0·3877 Grm. Binitrodextrin über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet und nach Dumas mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 38 CC. N bei 13° C. und 745 Mm. Barometerstand, entsprechend 0·04468 Grm. N.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8(NO_2)_2O_{10}$
N.....	11·53%	11·11%

Dieses Binitrodextrin löst sich auch in Schwefelammonium und gibt in gleicher Weise wie das Nitroglycogen behandelt, einen dextrinartigen Körper.

Wird Nitroglycogen bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpetersäure behandelt, so löst es sich. Aus der Lösung schlägt Wasser ein amorphes, feines, weisses, sich dicht absetzendes Pulver nieder, das, gut gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, sich nicht in Wasser, Alkohol und Äther, wohl aber in Salzsäure und Kalilauge löst. In der sauren oder alkalischen Lösung entsteht bei Neutralisation ein weisser Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers ergab 4·17 Percent Stickstoff.

0·3742 Grm. über Schwefelsäure getrocknet, und nach Dumas mit vorgelegtem Kupfer und Kupferoxyd verbrannt, gaben 13·4 CC. N bei 18·8° C. und 751 Mm. Barometerstand, entsprechend 0·01561 Grm. N.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$ verlangt 3·89 Perc. N.

Auch dieser Körper löst sich in Schwefelammon und liefert in gleicher Weise, wie Nitroglycogen behandelt, einen dextrinartigen Körper. Wird zu einer Auflösung von Nitroglycogen in concentrirter Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der nach seinem physikalischen Eigenschaften und seinem Verhalten gegen Lösungsmittel höchst wahrscheinlich wieder Nitroglycogen ist.

Wird Nitroglycogen mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, so erfolgt unter Entwicklung von rothbraunen Dämpfen Lösung. Diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser nicht getrübt und reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Durch heisse Salpeter-

säure wird also das Nitroglycogen gespalten und das dabei entstehende Dextrin in Zucker übergeführt.

Auch Nitroamylum, das durch Salpeter-Schwefelsäure im oben angegebenen Verhältnisse aus durch 0·1%ige Kalilauge, Alkohol und Äther gereinigtem Amylum dargestellt wurde, löst sich theilweise in Schwefelammonium, und aus dieser Lösung erhält man durch die beim Nitroglycogen angegebene Behandlung ebenfalls einen dextrinartigen Körper. Die Identität oder Verschiedenheit dieser aus den genannten Nitroverbindungen dargestellten Dextrine müssen weitere Untersuchungen feststellen.

Das auffällige Entstehen von Dextrin aus Nitroglycogen kann auf zweierlei Weise erklärt werden, erstens dadurch, dass bei der Reduction des Nitroglycogens das freiwerdende Glycogen durch das Schwefelammonium in Dextrin übergeführt wird, oder zweitens dadurch, dass man annimmt, es entstehe beim Nitriren des Glycogens, vielleicht durch Spaltung seines gewiss sehr grossen Moleküles, aus diesem Dextrin. Bei dem Umstande nun, dass durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Glycogen kein Dextrin erhalten wird, und dass ferner die Behandlung mit Schwefelammonium als ein leichter Eingriff bezeichnet werden muss, dessen Wirkung sich kaum über die Nitrogruppen hinaus erstrecken dürfte, erhält die letztere Deutung viel mehr Wahrscheinlichkeit, so dass wir in dem Nitroglycogen eigentlich einen Salpetersäureester des Dextrins vor uns hätten, der richtiger Nitro- oder Binitrodextrin genannt würde. Trotzdem wird es sich empfehlen, den Namen Nitroglycogen oder Binitroglycogen beizubehalten, um Verwechslungen mit dem zuerst von Bechamp[1] aus Dextrin dargestellten und anders beschaffenen Binitrodextrin zu vermeiden.

[1] Compt. rend. 51. Vol. 256.

Über die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin.

Von **August Freund.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1881.)

Als ich bald nach dem Erscheinen der zweiten Mittheilung des Herrn Fitz über Schizomycetengährungen[1] nach dessen Methode normalen Butylalkohol durch Gährung von Glycerin darzustellen versuchte, machte ich, entgegen der Angabe des Herrn Fitz, die Beobachtung, dass die einmal vergohrene Flüssigkeit, trotz dem Vorhandensein von anscheinend unverändertem Glycerin, nicht wieder in Gährung zu bringen war, auch wenn der gebildete Butylalkohol abdestillirt wurde. Ich glaubte diesen Umstand dem Vorhandensein der bei der Gährung entstandenen Kalksalze der fetten Säuren zuschreiben zu müssen und habe desshalb den, nach Abdestilliren des Alkohols, gebliebenen Rückstand mit der dem Kalkgehalte gerade entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, nach Entfernung des schwefelsauren Kalks die flüchtigen Säuren abdestillirt und nun den Destillationsrückstand, nach vorherigem Neutralisiren des geringen Säuregehaltes auf die ursprüngliche Concentration gebracht und zur Gährung hingestellt. Allein auch jetzt, trotzdem ich ein frisches, sonst gut wirkendes Ferment zur Aussaat benützte, wollte es mir durchaus nicht gelingen, die Flüssigkeit abermals zur Gährung zu bringen, ja selbst dann nicht, als ich das vermeintliche unvergohrene Glycerin durch Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes gereinigt hatte.

Da nun mit frischem Glycerin bereitete Lösungen mittelst desselben Ferments leicht in Gährung zu bringen waren, ja selbst die Destillationsrückstände der vergohrenen Flüssigkeiten nach Hinzuthun frischen Glycerins ohne Anstand vergohren, so musste ich die Ueberzeugung gewinnen, dass hier ein dem Glycerin zwar

---

[1] Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. X, 276.

äusserlich ähnlicher, damit jedoch nicht identischer Körper vorliege — vielleicht ein bis dahin unbekanntes, isomeres, gährungsunfähiges Glycerin.

Da mir seinerzeit hauptsächlich darum zu thun war, in den Besitz einer grösseren Menge normalen Butylalkohols zu gelangen, ich zudem glaubte, Herr Fitz werde im Laufe seiner Untersuchungen vielleicht selbst auf diesen Gegenstand zurückkommen, so habe ich die Gährungsrückstände vorläufig durch Eindampfen concentrirt und bei Seite gestellt. Später jedoch, als ich aus den folgenden Mittheilungen des Herrn Fitz ersah, dass derselbe auf die Glyceringährung nicht wieder zurückzukommen beabsichtige, nahm ich deren Untersuchung wieder auf.

Zunächst wurde ein Theil der genannten Rückstände mit der zur Zersetzung der Kalksalze gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt, und nach Entfernen des schwefelsauren Kalkes so lange unter Erneuerung des Wassers destillirt, bis nahezu die ganze Quantität der flüchtigen Säuren entfernt war. Der Destillationsrückstand wurde hierauf im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet und alsdann das vermeintliche Glycerin mittelst überhitztem Wasserdampf destillirt. Es wurde auf diese Weise eine dickliche, farblose, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke erhalten.

Da gerade einer meiner Schüler mit der Darstellung von Glycerinsäure nach der Methode von Debus beschäftigt war, so wurde eine kleine Menge meines vermeintlichen Glycerins einer analogen Behandlung mit Salpetersäure unterzogen.

Es zeigte sich hierbei, dass bei Einhaltung des für die Darstellung der Glycerinsäure vorgeschriebenen Verhältnisses von Wasser zu Glycerin ein Ueberschichten mit Salpetersäure bei dem fraglichen Körper unmöglich war, wegen der äusserst energischen, fast explosionsartigen Einwirkung der Salpetersäure. Nach stärkerer Verdünnung unter gleichzeitiger Kühlung gelang zwar das Ueberschichten, allein nach mehreren Stunden war statt einer völligen Durchmischung, wie das bei Anwendung von Glycerin der Fall ist, eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit abgeschieden worden, welche unter fortwährender Ausstossung salpetriger Dämpfe sich nach und nach zerlegte.

Dieses Verhalten, ganz verschieden von jenem des Glycerins, musste die Meinung, dass der fragliche Körper möglicherweise ein isomeres, gährungsunfähiges Glycerin sein könnte, unhaltbar erscheinen lassen.

Eine nähere Untersuchung des bei der Gährung von Glycerin erhaltenen Rückstandes ergab denn auch, dass derselbe weder unverändertes noch etwa ein isomeres Glycerin enthielt.

Als nämlich die aus diesem Rückstande mit überhitztem Wasserdampfe destillirte Flüssigkeit für sich der Destillation unterworfen wurde, zeigte es sich, dass der grösste Theil davon zwischen 210°—220° C. ohne Zersetzung überging, und demnach kein Glycerin sein konnte. Durch wiederholte Destillation wurde alsbald eine constant zwischen 216°—216·5° C. (Thermometer ganz in Dampf) bei einem Drucke von 736 Mm. siedende Flüssigkeit erhalten. Dieser Siedepunkt sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung deuteten auf das Vorliegen von Trimethylenalkohol, was denn auch durch die Analyse der Substanz, sowie durch die Eigenschaften der daraus dargestellten Derivate (Chlorür, Bromür, Jodür) constatirt wurde.

I. 0·32 Grm. gaben 0·551 Grm. CO_2 und 0·3144 Grm. H_2O.
II. 0·3701 „ „ 0·6442 „ CO_2 „ 0·3622 „ H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_3H_8O_2$
C. 46·97	47·47	47·37
H. 10·91	10·86	10·53

Das specifische Gewicht wurde bei 18·6° zu 1·0536 gefunden gegen Wasser von 4° C. E. Reboul[1] gibt das s. G. bei 19° zu 1·053 an, den corr. Siedep. 216°.

Zur weiteren Charakterisirung wurde das

Trimethylen-Chlorür

dargestellt. Zu diesem Behufe wurde der Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt, mit dem doppelten Volum rauchender Salzsäure vermischt und in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das auf diese Weise erhaltene rohe Chlorür wurde durch

[1] Compt. rend. 79, 169.

Schütteln mit reiner, rauchender Salzsäure vom unveränderten Glycol, respective Chlorhydrin, befreit, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Der grösste Theil wurde als eine leicht bewegliche, farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Drucke von 740 Mm., constant bei 119·5° C. siedete und ein specifisches Gewicht von 1·1896 bei 17·6° gegen Wasser von 4° zeigte.

E. Reboul[1] gibt als Siedepunkt 117° C. an und das specifische Gewicht bei 15° = 1·201.

0·3814 Grm. gaben 0·4406 Grm. CO_2 und 0·1860 Grm. H_2O.
0·2964 „ „ 0·3399 „ „ „ 0·1416 „ „
0·3449 „ „ 0·8646 „ Ag. Cl.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_3H_6Cl_2$
C.	31·52	31·27	—	31·85
H.	5·42	5·30	—	5·31
Cl.	—	—	62·02	62·83

Trimethylen-Bromür

wurde in ähnlicher Weise wie das Chlorür dargestellt. Da jedoch beim Einleiten von Bromwasserstoff zu dem trockenen Alkohol eine feste krystallinische Verbindung entsteht[2], welche die fernere Absorption von HBr hindert, so wurde der Alkohol zuvor mit dem gleichen Volum destillirter wässeriger Bromwasserstoffsäure vermischt und hierauf mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Die auf diese Weise erhaltene rauchende Flüssigkeit, wurde weiter wie bei $C_3H_6Cl_2$ erwähnt, behandelt. Das Trimethylenbromür stellte eine farblose, schwere, aber leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche unter einem Drucke von 731 Mm. bei 164·5°—165·5° C. siedete und bei 17·6° C. ein specifisches Gewicht von 1·9228 gegen Wassser von 4° C. zeigte. Geromont[3] gibt den Siedepunkt bei 160—163° (719 Mm. n. corr.) und das specifische Gewicht bei 0° = 2·0177 an.

[1] Compt. rend. 76, 1271.

[2] Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bisher unterlassen worden. Wahrscheinlich ist dieselbe ein Additions-Product v. HBr und Glycol.

[3] Berichte d. d. chem. Gesellsch. in Berlin. IV, 549.

Bei der Brombestimmung wurde als Mittel zweier untereinander gut übereinstimmender Analysen 77·1% Brom gefunden, das ist etwa 2% weniger, als die Formel verlangt, es mag dies wohl daher rühren, dass dem Bromür noch etwas Bromhydrin beigemengt war. Trotz diesem zu gering gefundenen Bromgehalt kann in Anbetracht der sonstigen Eigenschaften meines Bromürs im Zusammenhang mit den Analysen des Alkohols selbst und dessen Chlorürs kein Zweifel an dessen Identität mit dem von Geromont beschriebenen Trimethylenbromür obwalten.

Trimethylen-Jodür.

Diese bis dahin unbekannte Verbindung wurde in gleicher Weise wie das Bromür dargestellt.[1] Es stellt eine schwere, bei etwa 227° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit dar. Zum Zwecke der Reinigung wurde es im luftverdünnten Raume destillirt. Unter einem Drucke von 170 Mm. siedete dasselbe bei 168—170° und zeigte bei 19° ein specifisches Gewicht = 2·5631 gegen Wasser von 4° C. Der Geruch ist jenem des Bromürs ähnlich, doch schwächer.

0·8474 Grm. gaben 1·3405 Grm. AgJ entsprechend 85·50% Jod, die Theorie verlangt 85·81% Jod.

Bei der durch Schizomyceten verursachten Gährung des Glycerins entsteht demnach ausser den bereits von Herrn Fitz bekanntgegebenen Verbindungen noch Trimethylenglycol, und kann derselbe auf diesem Wege bequem und in jeder beliebigen Menge erhalten werden. Derselbe entsteht aus dem Glycerin durch Abgabe von einem Atom Sauerstoff:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} - O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Ob nun der Sauerstoff durch den bei der Gährung auftretenden Wasserstoff dem Glycerin entzogen wird, oder zur Bildung der gleichzeitig auftretenden Fettsäuren verwendet wird, oder endlich durch den Schizomyceten respirirt wird, muss in Anbetracht des äusserst complicirten Processes der Gährung vorläufig dahin-

[1] Durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den trockenen Alkohol entsteht ebenso wie bei Einwirkung von HBr eine feste Verbindung.

gestellt bleiben. Interessant ist die Thatsache, dass während rein chemisch wirkende Agentien, wie z. B. Jodwasserstoff oder Natriumamalgam, entweder sämmtlichen Sauerstoff oder den an eines der äusseren [1] Kohlenstoffatome gebundenen eliminiren, bei diesem vitalen Desoxydationsprocesse gerade der an das mittlere Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoff entfernt wird.

Was nun die Ausbeute an Glycol anbelangt, so schwankt dieselbe zwischen 10—20%, doch habe ich häufig bis 27% nahezu reinen, das ist bei 215—220° siedenden Productes erhalten. Der Glycol ist demnach eines der Hauptproducte der Glyceringährung.

Reflectirt man nicht auf die bei der Gährung entstehenden Fettsäuren, so kann der nach Abdestilliren des Butylalkohols bleibende Rückstand ohne Weiteres im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann mittelst überhitztem Wasserdampf der Alkohol destillirt werden. Ich habe es indessen bei den späteren Aufarbeitungen der Gährungsrückstände vorgezogen, folgenden Gang einzuhalten.

Die Rückstände wurden mit der gerade nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt,[2] und, nachdem der Gyps entfernt war (ohne Erneuerung des Wassers), mit eingesenktem Thermometer destillirt. Bis 115° C. destilliren mit dem Wasser fast ausschliesslich Fettsäuren, von 115—200° destillirt Wasser mit etwas Glycol. Bei 200° wurde die Vorlage gewechselt und der zwischen 200 bis 220° C. übergegangene Antheil gesondert aufgefangen, ebenso der zwischen 220—250° C. Das bei 115—200° Aufgefangene (wässeriger Glycol) wurde im Wasserbade concentrirt und hierauf mit dem zwischen 200—220° C. Destillirenden vereinigt und fractionirt. Durch ein- bis zweimal wiederholtes Fractioniren kann der Glycol leicht rein erhalten werden.

---

[1] Bĕlohoubeck (Berl. Berichte) XII, 1872) hat bekanntlich durch Natriumamalgam, resp. NaOH, gewöhnlichen Propylglycol erhalten.

[2] Es ist durchaus nothwendig, einen Ueberschuss sorgfältig zu vermeiden. In einem Falle, wo ein nur unbedeutender Schwefelsäureüberschuss zur Verwendung kam, wurde bei der nachherigen Destillation der syrupdicken Flüssigkeit der grösste Theil des Glycols in eine theerartige Masse verwandelt.

Über Trimethylen.

Vorläufige Mittheilung.

Von **August Freund.**

Natrium wirkt bei gewöhnlichem Druck und bei einer dem Siedepunkte des Trimethylenbromürs nahen Temperatur energisch auf diesen Körper ein, indem ein regelmässiger Gasstrom sich entwickelt. Dieses Gas erwies sich als Trimethylen, isomer mit gewöhnlichem Propylen. Es wird von Brom viel schwieriger als das bekannte Propylen absorbirt und liefert damit bei 164—165° siedendes Trimethylenbromür. Mit Jodwasserstoff verbindet es sich zu normalem Propyljodür.

Lemberg, Lab. f. allg. Chemie der k. k. techn. Hochschule.

Über die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.

III. Abhandlung.

Von Dr. **Richard Přibram** und Dr. **Al. Handl,**
Professoren an der Universität zu Czernowitz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 6. October 1881.**)

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen, welche in den Sitzungsberichten der k. Akademie der Wissenschaften (Band LXXVIII, Juni-Heft 1878 und Band LXXX, Juni-Heft 1879) mitgetheilt sind, haben wir bereits constatiren können, dass zwischen der von uns als „specifischen Zähigkeit" bezeichneten Eigenschaft und der chemischen Constitution flüssiger homogener Verbindungen unverkennbare Beziehungen obwalten. Wir haben nunmehr durch sorgfältige Darstellung neuer reiner Substanzen das Beobachtungsmateriale wesentlich vermehrt und werden in Folgendem die Sätze darlegen, welche sich als Schlussfolgerungen aus sämmtlichen Beobachtungen ergeben und welche zum Theil Bestätigungen und Erweiterungen des bereits Gesagten bilden, zum Theil aber ganz neue Gesichtspunkte eröffnen.

Die in unserer zweiten Abhandlung erwähnte Beobachtungsmethode und der daselbst beschriebene Apparat haben sich so vorzüglich bewährt, dass wir keine Veranlassung fanden, weitere Änderungen vorzunehmen.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir nun zunächst wieder eine Zusammenstellung der von uns zur Untersuchung benützten Verbindungen, nebst Angabe der Darstellungsmethode und der gewonnenen Beobachtungsresultate geben, soweit dies nicht bereits in den früheren Mittheilungen geschehen ist. Alle Beobachtungen sind mit einem und demselben Apparate angestellt, welchen wir in unserer zweiten Abhandlung als „Apparat III" bezeichnet haben.

I.

Die der Beobachtung neu unterzogenen Substanzen waren folgende:

Methyljodid (CH_3J)

$m = 142.$

Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Methylalkohol in bekannter Weise dargestellt und gereinigt. Nach wiederholter Rectification destillirte das Präparat bei 41·6°. ($B_0 = 737$).

$$d_0 = 1 \cdot 9803.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3 \cdot 9836.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
8·93	32
17·76	29·5
20·98	29
23·79	27·75
29·61	27
33·82	26·25
38·44	25

Durch graphische Interpolation erhält man die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	31·5	125
15	30·5	121
20	29	115
25	28	111
30	27	107
35	25·5	101
40	24·5	97

Isopropylchlorid $(CH_3)_2CHCl$.

$m = 78 \cdot 5.$

50 Grm. reinen Isopropylalkohols wurden mit dem gleichen Volum Chlorwasserstoffsäure gemischt (wobei Erwärmung

erfolgte), das Gemisch noch mit Salzsäuregas gesättigt und in zugeschmolzenen Glasröhren 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 120–130° erhalten. (Linnemann, Annalen der Chemie, 136, 41.) Nach Verlauf dieser Zeit erschien die Flüssigkeit in den Röhren schwach gebräunt und es hatten sich zwei nahezu gleich grosse Schichten scharf getrennt, abgeschieden. Das Product wurde aus dem Wasserbade abdestillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und neuerlich destillirt, wobei circa 40 CC. zwischen 34—40° übergingen. Aus dem Destillate wurde durch Fractioniren die zu den Beobachtungen dienende, bei 35—37° siedende Partie abgeschieden. ($B_0 = 739 \cdot 4$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8929.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 8842.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10	22
20	20
31·4	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	22	107
15	21	102
20	20	98
25	19	93
30	18	88

Isopropylbromid $(CH_3)_2CHBr$

$m = 123.$

Gemäss der Gleichung $3C_3H_7OH + PBr_3 = 3C_3H_7Br + P(OH)_3$ wurden zu je 275 Grm. Phosphortribromid, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen befanden, 50 Grm. reinen Isopropylalkohols mittelst Tropfpipette allmälig zugefügt. Unter heftiger Reaction fand der Umsatz statt und der Kolbeninhalt war nach einiger Zeit in zwei Schichten getrennt.

Die Abscheidung des Bromides erfolgte durch Abdestilliren aus dem Wasserbade. Zu dem Rückstande im Kolben wurde vorsichtig etwas Wasser zugesetzt und neuerlich destillirt, wobei unter gleichzeitiger Entwicklung von HBr noch etwas C_3H_7Br gewonnen werden konnte. Die vereinigten Destillate mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt, lieferten nebst sehr geringen Nebenfractionen ein Präparat, das bei 58 bis 61° vollständig destillirte. ($B_0 = 739 \cdot 4$.)

$$d_0 = 1 \cdot 3583.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 0307.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·5	32
18·6	30
30·1	26
37·7	25
48·5	22·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	161
15	31	156
20	29·5	148
25	28	141
30	27	136
35	26	131
40	24·5	123
45	23	116
50	22	111

Bei der Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse für das Normalpropylbromid in unserer ersten Abhandlung (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch., Bd. LXXVIII, II. Abth., Juni-Heft 1878, p. 148) hat sich bei der Berechnung der Zahlen für äquivalente Mengen ein Fehler eingeschlichen, welcher an dieser

Stelle berichtigt werden möge. Statt der daselbst angeführten Werthe wären folgende zu setzen:

$t°$	Für äquival. Mengen
10	155
15	149
20	142
25	136
30	130
35	123
40	117
45	111
50	104

Diese Zahlen wären auch auf Seite 135 derselben Abhandlung einzusetzen.

Die Werthe für gleiche Volumina sind richtig angegeben.

Isopropyljodid $(CH_3)_2CHJ$

$m = 170.$

Gewonnen aus Glycerin mit Jod und Phosphor. [Würtz, Dictionnaire de Chimie, Vol. II, p. 158.] Anfangs reagirte jedes Stückchen Phosphor recht heftig, später musste die Reaction durch Erwärmen im Wasserbade und fleissiges Umschütteln des Kolbeninhaltes unterstützt werden. Schon bei der ersten Destillation erhält man ein nahezu constant siedendes Product, aus welchem durch weitere Fractionirung eine bei 88·5 destillirende Partie leicht gewonnen werden konnte. ($B_0 = 736.$)

$$d_0 = 1 \cdot 7112$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 5192.$$

Die Beobachtungen ergaben fast vollständige Übereinstimmung mit den für das Normalpropyljodid in unserer ersten

---

In der citirten Notiz wird das Verhältniss von 1 Phosphor zu 6 Theilen Glycerins (im Gewichtesverhältniss 2 : 1 mit Wasser verdünnt) und 6 Theilen Jod empfohlen. Es erwies sich bei meinen Versuchen zweckmässig, eine grössere als die angegebene Phosphormenge zu verwenden. (P.)

Abhandlung angegebenen Werthen. Folgende sind die gefundenen Zahlen:

$t°$	S
4·3	50
16·2	43
29·8	37
44·3	30·5
50·1	29
54·5	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47	259
15	44	243
20	41	226
25	39	215
30	37	204
35	34	188
40	32	177
45	30	166
50	29	160

Normales Butyljodid $CH_3CH_2CH_2CH_2J$

$m = 184.$

Dasselbe wurde aus reinem normalem Butylalkohol mit Jod und amorphem Phosphor in der für Jodäthyl bekannten Weise dargestellt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt und so schliesslich ein Product erhalten, welches bei 126—127° vollkommen destillirte. ($B_0 = 742.$)

$$d_0 = 1 \cdot 6375.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 2425.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·1	59·5
16·0	54
27·5	47
35·0	43·5
43·7	39·5
51·1	37·5

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	58	362
15	54·5	340
20	51·5	331
25	48·5	311
30	46	295
35	43·5	279
40	41	264
45	39	243
50	38	237

Isoamylbromid $C_5H_{11}Br$

$m = 151.$

Gewonnen aus dem früher beschriebenen reinen Gährungsamylalkohol durch Einwirkung von Brom und Phosphor in bekanntem Verhältnisse. Nach entsprechender Reinigung, Trocknen und fractionirter Destillation wurde ein Präparat gewonnen, das bei 117—117·5° destillirte. ($B_0 = 741 \cdot 9$.)

$$d_0 = 1 \cdot 0747.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7 \cdot 8057.$$

Das Präparat wurde auch auf sein optisches Drehungsvermögen geprüft und ergab in einem Polaristrobometer von Hofmann in Paris untersucht bei einer Flüssigkeitsschichte von 100 Mm. eine Drehung von 22′ nach links.

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
15·0	72
22·2	63
30·2	56
40·4	46
50·0	40·5

Daraus erhält man durch graphische Interpolation die Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	80	624
15	72	562
20	65	507
25	60	468
30	55·5	433
35	51	398
40	46·5	363
45	43	336
50	40·5	316

Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2

$m = 98.$

Von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat erwies sich als sehr rein, wurde aber nichtsdestoweniger wiederholt fractionirt destillirt und die bei 57—57·7° ($B_0 = 738·7$) destillirende Flüssigkeit zu den Beobachtungen verwendet. Die Nebenfractionen waren minimal.

$$d_0 = 1·2013.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·5321.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
4·2	34
11·5	31·5
22·4	28

$t°$	S
32·2	26
39·9	24
50·3	22

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	145
15	30·5	138
20	29	131
25	27·5	125
30	26	118
35	25	113
40	24	109
45	23	104
50	22	100

Monobrombenzol (C_6H_5Br)

$m = 157.$

Dargestellt durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei zerstreutem Tageslicht. Nach Entfernung unveränderten Benzols, mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Siedepunkt des reinen Präparates 151·5°. ($B_0 = 733.$)

$$d_0 = 1·5258.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·9897.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·3	80
19·4	68
32·8	57·5
42·5	51·5
53·3	47

Durch graphische Interpolation erhält man daraus:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	78	701
15	73	656
20	68	611
25	63	566
30	59	530
35	56	503
40	53	476
45	50·5	454
50	48	431

Nitroäthan $CH_3CH_2NO_2$

$m = 75.$

Zur Darstellung desselben wurden 320 Grm. Jodäthyl mit 400 Grm. $AgNO_2$ genau in der von V. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm., 171, 23) angegebenen Weise behandelt und dies so lange fortgesetzt, bis das Product vollkommen jodfrei war. Hierauf abdestillirt und durch wiederholte Rectification gereinigt. Die Ausbeute war eine gute. Das schliesslich erhaltene Product destillirte bei 111—113°, ($B_0 = 735$.)

$$d_0 = 1 \cdot 0796.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3 \cdot 8594.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·3	45
15·0	42
22·6	38·5
24·9	37·5
31·6	34·5
35·2	33·5
39·9	32·5
44·7	30·5

$t°$	S
51·9	28·5
54·9	27·5
60·7	26·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	174
15	42	162
20	40	154
25	38	147
30	36	139
35	34	131
40	32	123
45	30·5	118
50	29	112

Normales Nitropropan $CH_3CH_2CH_2NO_2$

$m = 89.$

Aus reinem normalem Jodpropyl (die Darstellung desselben ist in unserer ersten Abhandlung, pag. 148, angegeben) mit Silbernitrit nach V. Meyer's Verfahren erhalten. Nach wiederholter Rectification über Silbernitrit im Wasserbade, wodurch sich allmälig die letzten Spuren von Jod entfernen liessen, wurde aus dem Ölbade abdestillirt, das Destillat mit Wasser gewaschen mit Chlorcalcium getrocknet. Durch wiederholte Fractionirung liess sich das Product in zwei Hauptfractionen scheiden, die dem Volum nach ungefähr gleich waren und von welchen die eine den Salpetrigsäurepropyläther, die andere das Nitropropan enthielt. Die letztere unter Anwendung des Linnemann'schen Platinnetzapparates vielfach fractionirt, gab ein Product, das bei 125 bis 129° ($B_0 = 736$) destillirte, ohne sich in engere Siedepunktgrenzen bringen zu lassen.

$$d_0 = 1·0345.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·7795.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·7	54·5
19·8	49·5
30·3	42·5
41·7	37
51·1	34
57·1	32·5

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	55·5	265
15	52	248
20	49	234
25	46	220
30	43	205
35	40	191
40	38	182
45	36	172
50	34·5	165

Isonitropropam $(CH_3)_2CHNO_2$

$m = 89.$

Nach Meyer's Verfahren wurden gleiche Theile Isopropyljodid und Silbernitrit in der bekannten Weise behandelt. Das gewaschene und getrocknete Reactionsproduct gab eine Hauptfraction, die zwischen 110—118 destillirte ($B_0 = 738$). Wiederholte Rectification liess keine engeren Siedepunktsgrenzen erzielen. Bemerkenswerth ist, dass nur eine sehr geringe Menge bei 45° siedenden Salpetrigsäureisopropyläthers gewonnen werden konnte. Dagegen erhielt man eine grössere Menge höher siedenden Destillates.

Die zu den Versuchen verwendete, bei 110—118° ($B_0 = 738$) destillirende Partie ergab:

$$d_0 = 1 \cdot 0325.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 7888.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
8·1	48
13·8	45
20·4	41
26·7	38
32·1	35·5
39·1	33
46·7	30

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47	225
15	44	211
20	41	196
25	39	187
30	36·5	174
35	34·5	165
40	32	153
45	30	144
50	28	134

Salpetrigsäurenormalpropylester C_3H_7ONO

$m = 89.$

Die bei der Darstellung des normalen Nitropropans (siehe dieses) erhaltene Fraction, welche zwischen 50—60° bei der Destillation überging, wurde mehrmals fractionirt destillirt, ohne sich jedoch in wesentlich engere Siedepunktsgrenzen bringen zu lassen.

Die zwischen 53—60° ($B_0 = 736$) übergehende Partie diente zu den Beobachtungen.

$$d_0 = 0 \cdot 9981$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 4 \cdot 9538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·1	25
13·2	24
29·0	21
35·4	19
45·7	17·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival Mengen
10	25	124
15	24	119
20	23	114
25	22	109
30	21	104
35	20	99
40	19	94
45	18	89
50	17	84

Normales Nitrobutan $CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$

$m = 103.$

Nach dem Verfahren von V. Meyer dargestellt (Ann. d. Chem. Pharm., 171, 23). Das erhaltene Product wurde wiederholt über $AgNO_2$ rectificirt, bis es vollständig jodfrei war, gewaschen, getrocknet und schliesslich einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen, wobei man neben einer geringen Menge von Salpetrigsäurenormalbutyläther eine Flüssigkeit erhielt, welche zwischen 145 und 151 ($B_0 = 743$) destillirte, ohne bei wiederholter Destillation eine weitere Änderung im Siedepunkte zu zeigen.

$$d_0 = 0 \cdot 9945.$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 5 \cdot 7538.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·3	65·5
16·3	61·5
22·4	56·5
41·3	43·5
47·5	40

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	67	385
15	62·5	360
20	58	334
25	54	311
30	50	288
35	47	270
40	44	253
45	41	236
50	39	224

Isonitrobutan $(CH_3)_2CHCH_2NO_2$

$m = 103.$

140 Grm. Isobutyljodid wurden mit der gleichen Menge Silbernitrit in bekannter Weise nach der von V. Meyer angegebenen Methode verarbeitet. Ungeachtet oftmaliger Rectification über Silbernitrit und vielfach wiederholter Fractionirung konnte schliesslich nur ein Product erhalten werden, das innerhalb ziemlich weiter Grenzen, nämlich zwischen 134—144 destillirte. ($B_0 =$ 757.)

Bei der fractionirten Destillation liessen sich circa 20% Salpetrigsäureisobutyl abscheiden.

$$d_0 = 1 \cdot 0083$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 6751.$$

Die Beobachtungen ergaben für:

$t°$	S
11·1	71
15·6	66
19·4	62
31·0	53
42·1	45·5
49·3	41

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	72	409
15	67	380
20	62	352
25	58	329
30	54	306
35	50	284
40	47	267
45	44	250
50	41	233

Salpetrigsäureisobutylester $(CH_3)_2CHCH_2ONO$

$m = 103.$

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Isonitrobutans gewonnen und durch fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Versuchen benützte Präparat liess sich nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen siedend erhalten. Es destillirte zwischen 67—75. ($B_0 = 757.$)

$$d_0 = 0 \cdot 9076.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 3047.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
3·9	53·5
11·5	46
21·4	40

30·4	34·5
40·5	30·5
49·7	26

Durch graphische Interpolation erhält man:

t_0	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47·5	299
15	44	277
20	41	258
25	38	239
30	35·5	224
35	33	208
40	30·5	192
45	28	176
50	26	164

Allylchlorid $CH_2=CHCH_2Cl$

$$m = 76·5.$$

In überschüssiges PCl_3 liess man allmälig reinen Allylalkohol eintropfen. Nach beendigter Reaction wurde abdestillirt, gewaschen, getrocknet, rectificirt (Tollens, Ann. d. Chem. 156, 151) und schliesslich ein Präparat vom Siedepunkte 45—46 erhalten. ($B_0 = 740$.)

$$d_0 = 0·9645.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·4516.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
1·9	24
11·7	22
22·6	19·5
31·4	18·5

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	22	98
15	21	93
20	20	89
25	19	84
30	18·5	82
35	18	80

Allylbromid $CH_2=CHCH_2Br$

$m = 121.$

Zu 100 Grm. PBr_3, welche sich in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befanden, wurden mittelst Tropfpipette allmälig 60 Grm. Allylalkohol zugefügt, hierauf der Kühler umgekehrt, aus dem Wasserbade abdestillirt und das Destillat gewaschen und getrocknet. Bei der nachfolgenden fractionirten Destillation ging nahezu das gesammte Product constant bei 70° über. ($B_0 = 749 \cdot 7$.)

$$d_0 = 1 \cdot 4624.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 5967.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·8	34
16·6	31
22·4	29
30·0	27
40·2	24·5
49·0	23

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	34	156
15	31·5	145
20	30	138

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25	28·5	131
30	27	124
35	25·5	117
40	24·5	113
45	23·5	109
50	23	106

Allyljodid $CH_2=CHCH_2J$

$m = 168.$

Nach dem Verfahren von Tollens (Ann. d. Chem. u. Pharm. 156, 156) dargestellt. Allylalkohol wurde mit Jod und amorphem Phosphor (nach dem Verhältniss 80 Allylalkohol, 127 Jod und 10 P) vorsichtig gemischt und circa 40 Stunden stehen gelassen, dann die Hälfte des gebildeten Productes abdestillirt, zu dem Rückstande Wasser zugesetzt und der Rest des Jodallyls mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Das gewonnene Jodallyl destillirte vollständig zwischen 101 und 102° ($B_0 = 752{\cdot}5$.)

$$d_0 = 1{\cdot}8435.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4{\cdot}8217.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·9	46
16·6	42
26·2	38
37 2	34
47·3	31

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	217
15	42·5	205
20	40·5	196

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
25	38·5	186
30	36·5	176
35	34·5	166
40	33	159
45	31·5	152
50	30	145

Allylalkohol $CH_2=CHCH_2OH$

$m = 58.$

Nach dem von Tollens angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 156, 134, 142) durch Erhitzen von vier Theilen Glycerin und ein Theil Oxalsäure unter Zugabe von 1% Salmiak dargestellt. Das zwischen 190—260° übergehende Destillat wurde mit Pottasche versetzt, um den Allylalkohol abzuscheiden, dieser abgehoben, mit festem KOH erwärmt, abdestillirt, das Destillat vollkommen entwässert und wiederholt rectificirt. Das reine Präparat destillirte bei 90—93°. ($B_0 = 737.$)

$$d_0 = 0·8853.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3·6396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·7	112
14·2	106·5
20·6	90·0
25·0	80·0
30·3	72·0
35·2	64·5
40·7	57
45·3	52
49·3	48
54·8	42·8

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	116	422
15	104	378
20	92	335
25	80	291
30	72	262
35	64·5	235
40	58	211
45	52·5	191
50	47	171

Allylacetat $CH_3COO(CH_2{=}CHCH_2)$

$m = 100.$

Aus reinem Allyljodür mit Silberacetat nach dem Verfahren von Cahours u. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 295) dargestellt. Nach mehrfacher Rectification über Silberacetat und dann über Bleioxyd wurde ein Präparat erhalten, das zwischen 92—103° überging. Dieses unterwarf man einer wiederholten fractionirten Destillation und erhielt so eine Hauptfraction, die bei 100—102° destillirte. ($B_0 = 731{\cdot}2$.)

$$d_0 = 0{\cdot}9376.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}9252.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
5·3	41·5
16·8	35
25·2	32
38·2	27
44·7	26
49·1	25

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äqulval. Mengen
10	38·5	228
15	36	213
20	34	201
25	32	190
30	30·5	181
35	29	172
40	27·5	163
45	26	154
50	25	148

Normalpropylalkohol $CH_3CH_2CH_2OH$

$m = 60.$

In einer unserer früheren Abhandlungen (II, pag. 33) haben wir bereits erwähnt, dass dieses Präparat aus dem Propylbenzoat gewonnen war, welches letztere wir aus normalem, reinem Jodpropyl erhalten hatten. Es sind daselbst auch die für die specifische Zähigkeit ermittelten Zahlen angeführt. Seither fanden wir, zunächst beim Isobutylalkohol und dann auch bei anderen Alkoholen, dass die gewöhnlichen Trocknungsmittel (wie z. B. calcinirte Pottasche, Ätzbaryt u. dgl.) nicht hinreichen, um einen Alkohol vollkommen wasserfrei zu machen und dass die letzten noch anhaftenden Spuren von Wasser einen sehr störenden Einfluss bei der Zähigkeitsbestimmung üben können. Wir bemerkten ferner, dass mehrstündiges Stehen an der Luft die Beschaffenheit des Alkohols in einer Weise ändern kann, die sich zwar nicht in einer Änderung des Siedepunktes, wohl aber in einer Herabminderung der für die Zähigkeit ermittelten Zahlen zu erkennen gibt. Dies war die Veranlassung, den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Untersuchung zu unterziehen, nachdem er vorher in der später beim Isopropylalkohol anzugebenden Weise über Natrium wiederholt rectificirt worden war. Siedepunkt und Dichte hatten sich bei dieser Behandlung nicht geändert. Dagegen erscheinen die Durchflusszeiten etwas grösser als früher. Dies deutet darauf hin, dass die Ermittlung der specifischen Zähigkeit

ein bedeutend empfindlicheres Mittel für die Erkennung von geringen Änderungen in der Beschaffenheit eines Präparates darbietet, als die Bestimmung des Siedepunktes und der Dichte.

Die Beobachtung ergab bei dem mit Natrium behandelten Präparat:

$t°$	S
11·8	168
19·0	140
29·6	106
40·5	82
49·8	68·5

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	175	702
15	156	626
20	137	550
25	121	486
30	105	421
35	94	377
40	83	333
45	75	301
50	68	273

Des Vergleiches wegen fügen wir hier noch die Resultate der früheren Beobachtungen aus Abh. II bei.

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	170	682
15	149	598
20	131	526
25	115	462
30	100	401
35	89	357
40	79	317
45	70	281
50	63	253

Isopropylalkohol $(CH_3)_2CHOH$

$m = 60$.

Isopropyljodid, das aus Glycerin gewonnen war, wurde nach Flawitzky (Ann. d. Chem. 175. 380) mit der zehnfachen Menge Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge Bleihydroxyd am Rückflusskühler im Wasserbade circa 10 Stunden lang erhitzt. Nachdem vom Bleijodid abdestillirt war, wurde der Alkohol aus dem Destillate mit Kaliumcarbonat abgeschieden, die letzten Spuren von Jodid mit feuchtem Silberoxyd entfernt, dann neuerlich abdestillirt, getrocknet und rectificirt. Das Präparat destillirte bei 80°. ($B_0 = 737$.)

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·8	162
19·2	130
29·1	100
40·4	73
48·0	61

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	170	694
15	148	604
20	128	583
25	112	457
30	98	400
35	86	351
40	74	302
45	66	269
50	58	237

Die Alkohole halten bekanntlich hartnäckig Wasser zurück, welches durch die gewöhnlichen Trocknungsmittel nicht zu entfernen ist. Nun hat Lieben (Ann. d. Chem. 158, 151) darauf aufmerksam gemacht, dass es gelingt, diese letzten Spuren Wasser nahezu vollkommen zu entfernen, wenn man den betreffenden

Alkohol wiederholt mit metallischem Natrium behandelt und zwischen durch immer wieder abdestillirt. Dieses Verfahren wurde denn auch bei dem Isopropylalkohol in Anwendung gebracht und derselbe demzufolge wiederholt über Natrium rectificirt. Bei der Destillation waren Trockenapparate vorgeschaltet, um jeden Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten. Das Präparat hatte seinen Siedepunkt nicht verändert. Derselbe war 80°. ($B_0 = 740.$)

$$d_0 = 0 \cdot 8161.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 0843.$$

Aber eine neuerliche Prüfung der Durchflusszeit ergab grössere Werthe. Es wurde gefunden:

$t°$	S
11·0	179
19·5	137
29·4	104·5
42·8	73
50·6	59·5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	184	751
15	159	649
20	135	551
25	119	486
30	103	421
35	91	372
40	79	323
45	69	283
50	60	245

Der geringe Wassergehalt, welcher den Alkoholen nach Behandlung mit den gewöhnlichen Trocknungsmitteln immer noch anhaftet, und welcher auf die Siedepunktsbestimmung ohne Einfluss ist, hat auf die specifische Durchflusszeit eine beschleunigende Wirkung. Bei der Bestimmung derselben muss, wenn man richtige Zahlen haben will, die Entwässerung mit Natrium so

lange fortgesetzt werden, bis die Werthe für die Zähigkeit sich nicht mehr ändern. (Man sehe auch bei Isobutylalkohol.)

Normaler Butylalkohol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$)

$m = 74$.

Normaler Butylaldehyd, der nach dem Verfahren von Lieben und Rossi (Ann. d. Chem. 158, 146 und 165. 145) gewonnen war, wurde in Partien von je 10 Grm. mit 250 Grm. Wasser versetzt, nach und nach 700 Grm. 1percentiges Natriumamalgam eingetragen und durch Zufügung der äquivalenten Menge Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets sauer blieb. Nach erfolgter Einwirkung wurde abdestillirt, das Destillat neuerdings mit Natriumamalgam behandelt und schliesslich die in den verschiedenen Partien erhaltenen Producte vereinigt und in der von Lieben [l. c. p. 150] angeführten Weise weiter verarbeitet.

Die von Lieben erwähnte ölige Flüssigkeit liess sich von der darunter befindlichen wässerigen Lösung des Alkohols leicht trennen. Aus der letzteren wurde dann der Butylalkohol durch Zusatz von Kaliumcarbonat abgeschieden, getrocknet und durch fractionirte Destillation, gereinigt. Das Präparat destillirte bei 114—115°. ($B_0 = 733$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8295.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4{\cdot}9561.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·5	205
19·6	159
29·6	125
38·2	101
45·3	87
56·7	66

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	212	1051
15	182	902
20	157	778
25	137	679
30	121	600
35	108	535
40	97	481
45	87	431
50	77	382

Ein zweites, in gleicher Weise dargestelltes Präparat gab mit den angeführten übereinstimmende Resultate.

Um die letzten etwa noch anhängenden Spuren von Wasser zu entfernen, wurde der Butylalkohol sechsmal über metallischem Natrium rectificirt. Der Siedepunkt wurde durch die Behandlung nicht geändert, dagegen vergrösserte sich — übereinstimmend mit den Erfahrungen bei anderen Alkoholen — die Durchflusszeit und es wurden folgende Zahlen erhalten:

$t°$	S
13·7	216
21·4	174
30·6	137
40·4	106
50·0	84

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	238	1179
15	208	1031
20	182	902
25	159	788
30	139	689
35	122	605
40	.07	530

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
45	94	466
50	84	416

Als Ausgangspunkt für die Discussion dienten die mit dem letzteren Präparate gewonnenen Werthe.

Primärer Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2OH$

$m = 74.$

Aus einem von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Präparat durch fractionirte Destillation abgeschieden. Siedepunkt 106·5°. ($B_0 = 739{\cdot}4$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8179.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}0264.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·1	324
20·5	227
24·5	197
35·5	141
47·0	101
53·3	83

Hieraus durch graphische Interpolation.

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	325	1633
15	275	1382
20	233	1171
25	198	995
30	169	849
35	145	729
40	125	628
45	108	543
50	94	472

Das Präparat wurde mit Rücksicht auf die beim Isopropylalkohol (siehe diesen) bezüglich des Einflusses von Spuren von Wasser gemachten Erfahrungen, noch sechsmal über Natrium rectificirt und dann neuerlich untersucht. Die jetzt erhaltenen Werthe waren:

$t°$	s
17·2	253
48·8	99

Wenn man die aus der ersten Beobachtungsreihe erhaltene Curve damit vergleicht, so findet man, dass die für 17·2 gefundene Zahl sich gut in dieselbe einfügt. Bei 48·8° ist dagegen die beobachtete Durchflusszeit für das mit Natrium behandelte Präparat etwas (3 Secunden) grösser gefunden worden als jene, welche dem ersten Präparate entspricht. Es scheint somit, dass das erste Präparat noch eine Spur Wasser eingeschlossen hatte. Um die Entwässerung bis zur äussersten Grenze fortzuführen, wurde neuerlich mit Natrium behandelt und das nach mehrmaliger Rectification erhaltene Product, welches seinen Siedepunkt nicht geändert hatte, neuerlich auf seine Zähigkeit geprüft. Die nun erhaltenen Zahlen stimmten mit den in der vorhergehenden Untersuchung gewonnenen, bis auf 0·5 Secunden überein, woraus hervorgeht, dass die letzte Natriumbehandlung keinen weitern Einfluss mehr geübt hatte, das Präparat somit nun wasserfrei war. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass man bei dem Isobutylalkohol nur dann vollkommen richtige Resultate erzielt, wenn man, wie wir dies gethan haben, die Präparate sogleich nach deren Rectification untersucht. Lässt man den Isobutylalkohol auch nur kurze Zeit stehen, so zieht er Wasser an und dann ändert sich die Zähigkeit in erheblicher Weise. Wir haben, um diesen Einfluss zu studiren, folgende Versuche angestellt. Das vorhin als wasserfrei bezeichnete Präparat wurde nach der Untersuchung in dem Beobachtungsrohre über Nacht belassen und am nächsten Tage neuerlich untersucht.

Die hiebei gefundenen Zahlen sind in nachfolgender Tabelle mit jenen aus der Curve des ersten Präparates sich ergebenden zusammengestellt:

$t°$	Beobachtet	Aus Curve I	Differenz
17·8	233°	250	17
33·0	142	154	12
34·7	135	145	10
37·4	122	134	12
48·6	89	97	8
50·6	84	92	8

Die Zähigkeit hatte somit durch mehrstündiges Stehen des Präparates erheblich abgenommen. Nunmehr wurde der Apparat entleert und der Isobutylalkohol durch wiederholte Natriumbehandlung neuerlich entwässert und dann wieder untersucht. Jetzt war die Zähigkeit wieder grösser geworden und entsprach jener des ersten Präparates bis auf 1—2 Secunden bei den verschiedenen Temperaturen. Diese Versuche zeigen somit, dass ein auch nur geringer Wassergehalt die Zähigkeit des Isobutylalkohols in erheblicher Weise beeinflusst, in dem Sinne, dass dieselbe dadurch vermindert wird. Beim Normalbutylalkohol konnten wir keine derartige Veränderung der Zähigkeit durch nachträgliche Wasseraufnahme constatiren.

Gährungsamylalkohol

$$m = 88.$$

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen. Nach mehrmaliger Rectification über Natrium, destillirte es bei 128°. ($B_0 = 725{\cdot}6$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8246.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}9287.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·0	378
16·7	294
21·8	249
30·2	192
41·0	138
50·0	110

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	366	2170
15	309	1832
20	264	1565
25	225	1334
30	193	1144
35	166	984
40	143	848
45	124	735
50	110	652

Äthylenglycol $(C_2H_4(OH)_2)$.

$$m = 62.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von Kahlbaum und zeigte einen sehr constanten Siedepunkt = 195°. ($B_0 = 751{\cdot}3$).

$$d_0 = 1{\cdot}1279.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3{\cdot}0538.$$

Die Beobachtung wurde nur bei wenigen Temperaturen vorgenommen. Die Durchflusszeit war selbst bei höheren Temperaturen eine wesentlich grössere als bei allen bisher untersuchten Verbindungen. Die durch directe Beobachtung gefundenen Zahlen waren folgende:

$t°$	S
60·1	300
59·3	306
59·0	303
57·5	327
57·3	320
56·4	339
55·4	343
54·2	357

Daraus ergibt sich für 55° : $Z = 350$ für gleiche Volumina

„ 60° : $Z = 300$

Für äquivalente Mengen hat man bei 55° $Z = 1068$.

Acetaldehyd CH_3COH

$m = 44.$

Das Präparat wurde aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich als recht rein. Um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, wurde dasselbe in die Ammoniakverbindung verwandelt und aus derselben in bekannter Weise durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Das reine Präparat destillirte bei 20·8°. ($B_0 = 756.$)

$$d_0 = 0 \cdot 8009.$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3 \cdot 0521.$$

Wegen des niedrigen Siedepunktes konnten nur wenige Beobachtungen gemacht werden. Dieselben ergaben für gleiche Volumina:

$t°$	S
2·5	17
9·5	16
17·0	15,

woraus

bei 10° $S = 16$
„ 20 $S = 14 \cdot 5$ folgt.

Für äquivalente Mengen resultirt darnach bei 10° der Werth für $S = 49.$

Normalpropylaldehyd CH_3CH_2COH

$m = 58.$

Behufs Darstellung wurde ein Gemenge von gleichen Theilen Calciumpropionat und Calciumformiat gut verrieben, getrocknet und in kleinen Partien (je 10—15 Grm.) der trockenen Destillation aus kleinen Glasretorten (die durch Drahtnetzkörbchen geschützt und mit Berzeliuslampen erhitzt waren) unterworfen. Das Destillat wurde in gut gekühlten Vorlagen aufgefangen, entsprechend gereinigt und fractionirt destillirt. Die zu den Versuchen benützte Partie ging zwischen 47—50° ($B_0 = 741$) vollständig über

$$d_0 = 0{\cdot}8432$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 3{\cdot}9908.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
7·8	27·5
16·2	24
27·4	21
37·6	19

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	26·5	106
15	24·5	98
20	23·0	92
25	21·5	86
30	20·5	82
35	19·5	78
40	18·5	74

Aceton (CH_3COCH_3).

$$m = 58.$$

Das Präparat stammte aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, und war, wie die Untersuchung ergab, vollkommen rein. Es destillirte bei 55°. ($B_0 = 732.$)

$$d_0 = 0{\cdot}8179$$

$$\frac{m}{18d_0} = 3{\cdot}9396.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
6·1	26
11·5	23·5
17·6	22·5
31·0	19·5
41·3	17·5
46·3	17

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	24	94
15	23	91
20	22	87
25	21	83
30	20	79
35	19	75
40	18	71
45	17	67
50	16	63

Normalbutylaldehyd $CH_3CH_2CH_2COH$.

$m = 72$.

Zehn Theile Calciumnormalbutirat wurden mit neun Theilen Calciumformiat fein zerrieben gemengt, bei 100° getrocknet und das Gemenge in Partien von 10—15 Grm. in kleinen Retorten, die durch Drahtnetzkörbe geschützt waren, der trockenen Destillation unterworfen. Die Reinigung des Destillates erfolgte genau nach der Angabe von Lieben & Rossi (Ann. d. Chem. 158. 145).

Nach wiederholter Rectification des getrockneten Präparates destillirte der grösste Theil desselben zwischen 70—80°. ($B_0 = 753$.)

$$d_0 = 0 \cdot 9107$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 7955.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·1	45
18·2	38
23·2	35
31·0	30·5
37·4	28·5
46·9	24

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	45	216
15	41	197
20	37	177
25	34	163
30	31	149
35	29	139
40	27	129
45	25	120
50	23	110

Isobutylaldehyd $(CH_3)_2CHCOH$.

$m = 72$.

Durch Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk in der beim Normalbutylaldehyd beschriebenen Weise gewonnen. Das gereinigte, wiederholt rectificirte Präparat destillirte bei 59—63°. ($B_0 = 739 \cdot 6$.)

$$d_0 = 0 \cdot 8349$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4 \cdot 7963.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
12·7	35
21·0	30
31·0	26
40·7	23
47·2	21·5

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36·5	175
15	33·5	161
20	30·5	146
25	28	134

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
30	26	125
35	24·5	117
40	23	110
45	22	105
50	21	101

Isovaleral $(CH_3)_2CHCH_2COH$).

$m = 86$.

Aus einem von Kahlbaum bezogenen Präparat durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen. Das gereinigte Präparat destillirte bei 91·5—92·5°. ($B_0 = 739·5$.)

$$d_0 = 0·8222$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5·8109.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·8	40
17·0	35
27·0	32
36·2	28·5
44·1	26
52·3	24

Man erhält daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	39·5	229
15	36·5	212
20	34	197
25	32	186
30	30·5	177
35	29	168
40	27·5	160
45	26	151
50	24·5	142

Essigsäure CH_3COOH.

$m = 60$.

Reiner Eisessig von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Das Präparat wurde noch mit Phosphorsäureanhydrid entwässert, die Flüssigkeit abgegossen und destillirt. Das Destillat wurde erstarren gelassen, dann wieder theilweise geschmolzen, das Flüssige abgegossen, die Krystalle dann abermals geschmolzen und destillirt. Diese Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 117° ($B_0 = 742$.)

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·9	82·5
14·0	78
31·0	60
49·8	46
47·2	48

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	84
15	77
20	71
25	66
30	61
35	57
40	53
45	49·5
50	46

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit den, in einer unserer früheren Abhandlung benützten, von Rellstab angegebenen. Rellstab fand nämlich:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	84·4
15	77·2

$t°$	Für gleiche Volumina
20	71·7
25	65·5
30	61·4
35	57·3
40	53·6
45	49·8
50	46·3

Propionsäure CH_3CH_2COOH.

$m = 74$.

Die von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogene recht reine Säure wurde zunächst in das Kaliumsalz verwandelt, dieses mehrfach umkrystallisirt und die Propionsäure dann aus dem reinen Salz durch Salzsäuregas abgeschieden. Aus der durch Abdestilliren gewonnenen Flüssigkeit wurde die Salzsäure durch einen trockenen Luftstrom entfernt, dann fractionirt destillirt und so ein Präparat erhalten, das den Siedepunkt 137·5—138·5° zeigte. ($B_0 = 744·5$.)

$$d_0 = 1·0154$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 4·0487.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
12·0	75·5
20·4	66
28·8	58
40·5	50·5
47·6	46
53·4	43

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	78	315
15	72	291

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	66·5	269
25	61·5	249
30	57	230
35	54	218
40	51	206
45	48	194
50	45	182

Propionsäure ist auch von Rellstab untersucht worden. Unsere Zahlen sind etwas grösser als jene, welche derselbe angibt. — Rellstab findet nämlich:

$t°$	Für gleiche Volumina
10	70·3
15	65·2
20	60·3
25	55·7
30	51·5
35	48·2
40	45·3
45	43·1
50	40·9

Methylpropionat $C_2H_5COOCH_3$.

$m = 88$.

Nach mehrfachen Versuchen, eine gute Ausbeute zu erzielen, haben sich folgende Verhältnisse der Ausgangsmaterialien als zweckentsprechend erwiesen: Gleiche Theile Kaliumpropionat und Methylalkohol (je 50 Grm.) wurden mit 40 Grm. englischer Schwefelsäure (die man mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte um die Reaction zu mässigen) partienweise versetzt und hierauf längere Zeit im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Es schied sich eine Ölschichte ab, die abgehoben und entsprechend gereinigt wurde. Durch fractionirte Destillation liess sich eine Hauptpartie abtrennen, die bei 77—81° destillirte. ($B_0 = 744 \cdot 1$.)

$$d_0 = 0 \cdot 9384$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 2098.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
9·0	31·5
17·0	28
23·2	23·5
45·5	21

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	31	161
15	29	151
20	27	141
25	26	135
30	24·5	128
35	23	120
40	22	115
45	21	109
50	20	104

Methylisobutirat $(CH_3)_2CHCOOCH_3$.

$$m = 102.$$

Zur Darstellung wurde in ein Gemisch von gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Methylalkohol allmälig concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch erwärmte sich mässig von selbst und der Ester schied sich als leichtere Schichte ab. Diese Schichte wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhielt ein Product, das zwischen 89—91° destillirte. ($B_0 = 735 \cdot 3$).

$$d_0 = 0 \cdot 8240$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 8770.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·1	35
17·6	33
25·3	29
37·2	26
44·7	24
51·1	22

Hieraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	35	241
15	33	227
20	31	213
25	29	199
30	27·5	189
35	26	179
40	25	172
45	24	165
50	23	158

Äthylpropionat $C_2H_5COOC_2H_5$

$m = 102.$

Genau in der beim Methylpropionat angegebenen Weise aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. Äthylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure dargestellt. Das mit Wasser gewaschene, mit Chlorcalcium getrocknete und durch wiederholte Fractionirung gereinigte Präparat destillirte bei 97—100°. ($B_0 = 744 \cdot 1$.)

$$d_0 = 0 \cdot 9114$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6 \cdot 1443.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
6·9	39
10·7	36
18·7	33
30·0	28

$t°$	S
40·8	25·5
53·7	23

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36·5	224
15	34	209
20	32	197
25	30	184
30	28	172
35	27	166
40	26	160
45	25	154
50	24	147

Äthylisobutirat $(CH_3)_2CHCOO(C_2H_5)$

$$m = 116.$$

Analog dem Methylisobutirat aus gleichen Theilen reiner Isobuttersäure und Äthylalkohol mit Schwefelsäure abgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen, fractionirt erhielt man ein Präparat, das bei 108—109° ($B_0 = 737{\cdot}8$) destillirte.

$$d_0 = 0{\cdot}8908$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7{\cdot}2344.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
2·5	45
18·0	36
25·2	32·5
33·0	29·5
44·5	26
54·0	24

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	41	297
15	38	275
20	35	253
25	33	239
30	31	224
35	29	210
40	27	195
45	26	188
50	25	181

Isopropylformiat $HCOO(CH_3)_2CH$.

$m = 88$.

Das Präparat wurde aus reinem Isopropylalkohol, Natriumformiat und Schwefelsäure in bekannter Weise gewonnen und das erhaltene Product durch Waschen, Trocknen und wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Das zu den Beobachtungen verwendete Präparat destillirte bei 68—71°. ($B_0 + 750{\cdot}9$.)

$$d_0 = 0{\cdot}8826$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5{\cdot}5393.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·4	31·5
17·6	29
20·1	28
31·6	24
39 4	23
49·8	20

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	32	177
15	30	166

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	28	155
25	26·5	147
30	25	138
35	24	133
40	22·5	125
45	21	116
50	20	111

Isopropylacetat $CH_3COO(CH_3)_2CH$.

$m = 102$.

Dargestellt aus reinem Isopropyljodid mit Silberacetat. Nach mehrmaligem Rectificiren über Silberacetat und weiterer Reinigung erhielt man ein Product das bei 88--91° ($B_0 = 734·3$) destillirte

$$d_0 = 0·9166$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6·1822.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·8	35·5
16·0	33
24·0	30·5
33·5	26·5
46·0	23
53·7	21·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	36	222
15	34	210
20	32	198
25	30	185
30	28	173
35	26	161

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
40	24·5	151
45	23	142
50	22	136

Normalpropylpropionat $C_2H_5COOCH_3CH_2CH_2$.

$m = 116$.

Die Darstellung erfolgte nach der von Pierre und Puchot (Annal. d. Chem. u. Pharm. 163. 271) angegebenen Methode. 270 Grm. concentrirte Schwefelsäure wurden mit 750 Wasser verdünnt, nach dem Abkühlen 127 Grm. Normalpropylalkohol zugefügt und unter stetigem Kühlen und fortwährendem Schütteln des die Mischung enthaltenden Kolbens, 185 Grm. gepulverten Kaliumbichromates in kleinen Partien eingetragen. Nach einiger Zeit hatte sich über der grünen Flüssigkeit eine leichtere farblose Schichte abgeschieden, welche abgehoben und dann zugleich mit einer durch Destillation des Rückstandes noch erhaltenen weiteren Partie einer sorgfältigen Reinigung unterzogen wurde. Oftmalige fractionirte Destillation war nöthig, um endlich ein brauchbares Präparat zu liefern, welches bei 120—123° ($B_0 = 737·8$) destillirte.

$$d_0 = 0·9017$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7·1469.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
2·9	54
14·6	44
25·8	38
37·0	33
45·3	30·5
54·1	28

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	48	343
15	44	314
20	41	293
25	38	271
30	36	257
35	34	243
40	32	228
45	30·5	218
50	29	207

Isopropylpropionat $= CH_3CH_2COO(CH_3)_2CH.$

$m = 116.$

Ein Gemisch von reinem Isopropylalkohol und Kaliumpropionat wurde in einem mit Condensationsrohr versehenen Kölbchen allmälig mit (wenig verdünnter) Schwefelsäure versetzt, nach Zufügung derselben kurze Zeit im Wasserbade erwärmt und der abgeschiedene Ester abgehoben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Durch wiederholte fractionirte Destillation liess sich eine Partie abscheiden, die zwischen 109—111° vollständig destillirte. ($B_0 = 749·7$.)

$$d_0 = 0·8931$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 7·2158.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·6	41
19·4	37
29·4	33
39·5	29
50·0	26

Daraus durch graphische Interpolation die specifische Zähigkeit:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	42	303
15	39	271
20	37	267
25	35	252
30	33	238
35	31	224
40	29	209
45	27·5	201
50	26	188

Normal-Propylisobutirat $(CH_3)_2CHCOOCH_3CH_2CH_2$.

$$m = 130.$$

Wurde nach dem bei dem Methylisobutirat angeführten Verfahren aus reiner Isobuttersäure, Propylalkohol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen.

Der abgeschiedene Ester wiederholt mit Wasser gewaschen und dann getrocknet, gab nach mehrmaligem Fractioniren die zu den Versuchen verwendete Partie, welche bei 130—133° ($B_0 = 739·6$) destillirte.

$$d_0 = 0·8875$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·1377.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
6·1	56·5
16·3	48
20·0	45·5
30·6	40
41·1	34·5
50·4	31·5

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	53	431
15	49	399
20	45·5	370
25	42·5	346
30	40	325
35	37·5	305
40	35	285
45	33	268
50	31·5	256

Isopropylnormalbutirat $= CH_3CH_2CH_2COO(CH_3)_2CH$

$m = 130.$

Als Ausgangsmaterialien für die Darstellung dienten reines Isopropyljodid und Silberbutirat, welches letztere man in kleinen Portionen auf das Jodid einwirken liess. Der Umsatz erfolgte bereits in der Kälte. Später, als der Kolbeninhalt breiig zu werden anfing, wurde im Wasserbade längere Zeit erwärmt, hierauf aus dem Paraffinbade abdestillirt und das Destillat so lange über frischem Silberbutirat rectificirt, bis kein unzersetztes Propyljodid mehr vorhanden war. Das Product wurde hierauf gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Aber auch nach sehr oft wiederholter Fractionirung war es nicht möglich, ein constant siedendes Präparat abzuscheiden. Man erhielt schliesslich eine Partie, welche zwischen 124—130° destillirte ($B_0 = 729{\cdot}3$), diese wurde zu den Versuchen verwendet.

$$d_0 = 0{\cdot}9027$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8{\cdot}1237.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
10·0	52
20·3	43·5
29·2	39

$t°$	S
42·0	33·5
48·8	30·5
50·7	30

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	52	422
15	48	390
20	44	357
25	41	333
30	38·5	313
35	36·5	296
40	34·5	276
45	32	260
50	30	244

Isopropylisobutirat $(CH_3)_2CHCOO(CH_3)_2CH$.

$$m = 130.$$

Isopropyljodid (aus Glycerin, Jod und Phosphor nach dem früher beschriebenen Verfahren gewonnen) wurde mit isobuttersaurem Silber (das man in kleinen Portionen zu der Flüssigkeit brachte), versetzt. Die Reaction war anfangs sehr energisch, später wurde sie durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt. Die weitere Behandlung erfolgte genau wie bei dem Isopropylnormalbutirat angegeben. Durch fractionirte Destillation des gewaschenen, getrockneten und wiederholt rectificirten Productes, erhielt man ein Präparat, das bei 118—121° destillirte. ($B_0 =$ 727.)

$$d_0 = 0·8787$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·2192.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·8	46
16·2	42
25·8	38

$t°$	S
34·8	34
45·5	30·5
51·9	27

Daraus durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	47·5	390
15	43	353
20	40	329
25	38	312
30	36	296
35	34	279
40	32	263
45	30	246
50	28	230

Normalbutylformiat $HCOO(CH_3CH_2CH_2CH_2)$.

$m = 102$.

Behufs Darstellung wurde zu einer Mischung aus gleichen Theilen Natriumformiat und reinem normalen Butylalkohol (nach Lieben's Methode gewonnen) allmälig Schwefelsäure zugefügt, einige Zeit stehen gelassen und die Reaction dann durch Erwärmen im Wasserbade am aufrechten Kühler unterstützt. Die abgeschiedene ölige Schichte nach dem Waschen und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen, lieferte ein Präparat, das zwischen 104—105 ($B_0 = 739·4$) vollständig destillirte.

$$d_0 = 0·9058$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 6·2559.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
1·9	52
17·0	41
24·2	37

$t°$	S
35·8	32
45·1	29
53·9	26

Die graphische Interpolation ergibt:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	46	288
15	42·5	266
20	39	244
25	36·5	228
30	34·5	216
35	32·5	203
40	30·5	191
45	29	181
50	27·5	172

Normalbutylacetat $CH_3COO(CH_3CH_2CH_2CH_2)$.

$m = 116$.

Aus Normalbutyljodid mit Silberacetat in bekannter Weise gewonnen.

Nach dem Fractioniren destillirte das Präparat bei 121—123. ($B_0 = 739$.)

$$d_0 = 0·7695$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·3747.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
11·6	50·5
16·0	48
24·5	43
35·5	37
47·0	31·5
54·0	29

Durch graphische Interpolation ergibt sich:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	52	435
15	49	410
20	46	385
25	43	360
30	40	335
35	37	310
40	35	293
45	32	268
50	30·5	255

Isobutylpropionat $C_2H_5COO(CH_3)_2CHCH_2$.
$m = 130$.

Auf dieselbe Weise wie das Methylpropionat aus 50 Grm. Kaliumpropionat, 50 Grm. reinen Isobutylalkohol und 40 Grm. Schwefelsäure gewonnen. Nach entsprechender Reinigung des abgehobenen Öles durch Waschen, Trocknen und fractionirte Destillation erhielt man ein bei 132—135° ($B_0 = 730·6$) destillirendes Präparat.

$$d_0 = 0·8887$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 8·1267.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
7·3	58
17·6	49
25·6	44
35·0	39
44·5	34
52·5	31

Durch graphische Interpolation erhält man:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	55·5	451
15	51·5	418

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
20	47·5	386
25	44·5	362
30	41·5	337
35	39	317
40	36 5	297
45	34	276
50	32	250

Normalpropylbenzoat ($C_6H_5COOC_3H_7$).

$m = 164.$

Das Präparat war als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des reinen Propylalkohols durch Einwirkung von normalem Jodpropyl auf fein gesiebtes trockenes benzoesaures Silber dargestellt worden. (Man vergl. Linnemann, Ann. d. Chem. 161. 29.) Das Präparat destillirte bei 222·5°. ($B_0 = 741.$)

$$d_0 = 1·0411$$

$$\frac{m}{18.d^0} = 8·7514.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	s
12·5	194
19·6	159
32·0	120
42·0	101
48·3	91
56·0	79

Durch graphische Interpolation wurde gefunden:

t^m	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	206	1803
15	181	1584
20	158	1383
25	142	1243
30	126	1103

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
35	114	998
40	104	910
45	96	840
50	88	770

Äthylmonochloracetat $CH_2ClCOOC_2H_5$.

$$m = 124 \cdot 5.$$

In ein Gemenge von gleichen Theilen Äthylalkohol und Monochloressigsäure wurde trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, zuletzt mit Wasser der gebildete Ester abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Das reine Präparat hatte den Siedepunkt 141—142·5°. ($B_0 = 738$.)

$$d_0 = 1 \cdot \bar{1}749$$

$$\frac{m}{18.d_0} = 5 \cdot 887.$$

Die Beobachtungen ergaben:

$t°$	S
8·5	87
15·6	78
25·8	65
34·2	58
41·4	51·5
51·3	45

Durch graphische Interpolation:

$t°$	Für gleiche Volumina	Für äquival. Mengen
10	84·5	497
15	78	459
20	72	423
25	66	388
30	61	359
35	57	335
40	53	312
45	49	288
50	46	271

II.

Unter den Fragen, deren Beantwortung mit Hilfe des nun vervollständigten Beobachtungsmateriales möglich wird, ist zunächst jene nach dem Verhalten der isomeren Ester ihrer Lösung entgegenzuführen.

Guerout hat, wie wir bereits in unseren früheren Abhandlungen erwähnten, auf Grund von vier Beobachtungspaaren den Satz ausgesprochen, dass isomere Ester für gleiche Volumina gleiche Durchflusszeiten besitzen. In dieser Fassung ist Guerout's Satz keineswegs als richtig anzuerkennen. Wir fanden allerdings, dass sich die Werthe der Zähigkeit für gleiche Volumina bei den isomeren Estern innerhalb nicht sehr weiter Grenzen bewegen und dies veranlasste uns vorläufig, vorbehaltlich weiterer Vervollständigung, zu einer anderen Formulirung des Guerout'schen Satzes, indem wir die specifischen Zähigkeiten bei den untersuchten Estern nur als nahezu gleich erklärten. Allein die Abweichungen von der Gleichheit erschienen in einzelnen Fällen doch zu gross, als dass sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden konnten.

Wenn wir das nunmehr vorliegende ausgedehntere Beobachtungsmaterial überblicken, so wird es klar, dass diese Differenzen keineswegs unbeachtet bleiben dürfen, es lässt sich unschwer erkennen, dass denselben eine Gesetzmässigkeit innewohnt und diese tritt hervor, wenn wir die isomeren Ester in Gruppen ordnen, welche schon in ihrer Zusammensetzung einfache Beziehungen ergeben.

Wir haben in dieser Hinsicht zunächst jene Ester ins Auge zu fassen, bei welchen die Isomerie durch einfachen Umtausch des Alkohol- und Säureradicales hervorgerufen ist. In der nachfolgenden Tabelle sind dieselben nebst den entsprechenden Moleculargewichten und der gefundenen specifischen Zähigkeit (für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen) zusammengestellt:

			Specifische Zähigkeit					
			Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
		m	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Methylacetat	CH_3COOCH_3	74	26	20	17	112	86	73
Äthylformiat	$HCOOC_2H_5$	74	25·5	20	16	112	88	71
Methylpropionat	$C_2H_5COOCH_3$	88	31	24·5	20	161	128	104
Propylformiat	$HCOOC_3H_7$	88	33·5	26	21	176	137	111
Methylnormalbutirat	$C_3H_7COOCH_3$	102	35·5	28·6	21·7	225	181	137
Normalbutylformiat	$HCOOC_4H_9$	102	46	34·5	27·5	288	216	172
Methylisobutirat	$C_3H_7COOCH_3$	102	35	27·5	23	241	189	158
Isobutylformiat	$HCOOC_4H_9$	102	44	33	26	279	209	165
Äthylpropionat	$C_2H_5COOC_2H_5$	102	36·5	28	24	224	172	147
Normalpropylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	102	37	29	22	198	155	118
Methylisovalerat	$C_4H_9COOCH_3$	116	40·8	33·7	26·7	299	247	196
Isoamylformiat	$HCOOC_5H_{11}$	116	51·4	40·7	31·1	378	299	229
Äthylnormalbutirat	$C_3H_7COOC_2H_5$	116	43	33	26	308	236	184
Normalbutylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	116	52	40	30 5	435	335	255
Äthylisobutirat	$C_3H_7COOC_2H_5$	116	41	31	25	297	224	181
Isobutylacetat	$CH_3COOC_4H_9$	116	46	34	26	330	247	191
Äthylisovalerat	$C_4H_9COOC_2H_5$	130	50	37	29	410	304	233
Isoamylacetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	130	59	43	33	484	351	267
Normalpropylisobutirat	$C_3H_7COOC_3H_7$	130	53	40	31·5	431	325	256
Isobutylpropionat	$C_2H_5COOC_4H_9$	130	55·5	41·5	32	451	337	250

Diese Tabelle zeigt, dass in jenen Fällen, wo ein Unterschied mit Sicherheit nachgewiesen ist, von zwei isomeren Estern jener die grössere Zähigkeit besitzt, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradical enthält, während der das höhere Säureradical enthaltende, dann selbstverständlich eine geringere Zähigkeit hat.

Andere Beziehungen lässt die nachfolgende Zusammenstellung erkennen:

	Moleculargewicht d. im Ester enthalt. Alkoholradicales	Differenz	Moleculargewicht der Ester	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
				10°	Differenz	50°	Differenz
Methylacetat	15	14	74	26	0 5	17	—1
Äthylformiat	29			25·5		16	
Äthylpropionat	29	14	102	36·5	0·5	24	—2
Normalpropylacetat	43			37		22	
Normalpropylisobutirat	43	14	130	53	2·5	31·5	0·5
Isobutylpropionat	57			55·5		32	
Äthylpropionat	15	28	88	31	2·5	20	1
Normalpropylformiat	43			33·5		21	
Äthylnormalbutirat	29	28	116	43	9	26	4·5
Normalbutylacetat	57			52		30·5	
Aethylisobutirat	29	28	116	41	5	25	1
Isobutylacetat	57			46		26	
Methylnormalbutirat	15	42	102	35·5	10·5	21·7	5·8
Normalbutylformiat	57			46		27·5	
Methylisobutirat	15	42	102	35	9	23	3
Isobutylformiat	57			44		26	
Äthylisovalerat	29	42	130	50	9	29	4
Isoamylacetat	71			59		33	
Methylisovalerat	15	56	116	40·8	10·6	26·7	4·4
Isoamylformiat	71			51·4		31·1	

Die Unterschiede in der specifischen Zähigkeit für gleiche Volumina werden im Allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Moleculargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- (oder Säure) Radicale anwachsen. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Unterschiede bei den Isobutylverbindungen bedeutend geringer sind, als zwischen den Normalbutylverbindungen.

Interessante Beziehungen sind ferner ersichtlich, wenn man jene isomeren Ester in Betracht zieht und vergleicht, bei welchen

die Isomerie durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Alkoholradical oder im Säureradical bedingt ist.

Von solchen Verbindungen können wir aus dem uns zu Gebote stehenden Materiale folgende zusammenstellen:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
Isomerie im Alkoholradical	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylformiat...	33·5	26	21	176	137	111
Isopropylformiat	32	24	20	177	138	111
Normalpropylacetat....	37	29	22	198	155	118
Isopropylacetat.....	36	28	22	222	173	136
Normalpropylpropionat.	48	36	29	343	257	207
Isopropylpropionat	42	33	26	303	238	188
Normalpropylnormalbutirat	58	43	33	469	348	267
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Normalpropylisobutirat.	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylisobutirat	47·5	36	28	390	296	230
Normalbutylformiat....	46	34·5	27·5	288	216	172
Isobutylformiat	44	33	26	279	209	165
Normalbutylacetat.....	52	40	30·5	435	335	255
Isobutylacetat	45·5	34	26·5	330	247	191
Isomerie im Säureradical						
Methylnormalbutirat ...	35·5	28·6	21·7	225	181	137
Methylisobutirat	35	27·5	23	241	189	158
Äthylnormalbutirat	43	33	25·5	308	236	184
Äthylisobutirat.....	41	31	25	297	224	181
Normalpropylnormalbutirat	58	43	33	469	348	267
Normalpropylisobutirat .	53	40	31·5	431	325	256
Isopropylnormalbutirat .	52	38·5	30	422	313	244
Isopropylisobutirat	47·5	36	28	390	296	230

Es ist unverkennbar, dass auch hier von einer Gleichheit der Werthe im Guerout'schen Sinne keine Rede sein kann. Differenzen treten sowohl bei den Zahlen für gleiche Volumina wie bei jenen für äquivalente Mengen auf. Sie entsprechen aber auch hier einer bestimmten Regel. Von den von uns untersuchten Verbindungen zeigt der das normalconstituirte Radical enthaltende Ester stets eine grössere Zähigkeit als der demselben isomere und dies gilt, mag die Isomerie im Alkohol oder im Säureradical erfolgen. Eine Ausnahme bilden für höhere Temperaturen nur die Methylbutirate. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Zahlen für das in die Tabelle mit aufgenommene Methylnormalbutirat nicht unseren eigenen Beobachtungen entstammen, sondern früheren Untersuchungen von Rellstab entlehnt sind.

Es lag nahe, zu versuchen, ob ähnliche Beziehungen, wie wir sie für die zuletzt erwähnte Gruppe der isomeren Ester gefunden, auch in anderen Reihen mit derselben Deutlichkeit sich ergeben. Für ein solche Betrachtung sind vor allem die den Estern am nächsten stehenden Halogenverbindungen der Alkoholradicale C_nH_{2n+1} ins Auge zu fassen. Vergleichbar sind von den untersuchten Verbindungen nur folgende:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylchlorid ...	21·5	17·7	—	103	84	—
Isopropylchlorid	22	18	—	107	88	—
Normalpropylbromid	31·3	26·2	21	155	130	104
Isopropylbromid	32	27	22	161	136	111
Normalpropyljodid	47·2	37·7	28·1	250	200	149
Isopropyljodid	47	37	29	259	204	160
Normalbutyljodid	58	46	38	362	295	237
Isobutyljodid	55·5	43	34·5	346	269	216

Bei den isomeren Propylverbindungen sind die für gleiche Volumina beobachteten Differenzen der Zähigkeit bei allen Temperaturen verschwindend klein. Für äquivalente Mengen erschei-

nen die Unterschiede dagegen erheblicher und zwar in dem Sinne, dass die vom secundären Propylalkohol abstammenden Isopropylderivate die grössere Zähigkeit, die normalen Verbindungen dagegen die kleinere Zähigkeit besitzen. Für die Butylverbindungen sind die Unterschiede der Zähigkeit für gleiche Volumina wie für äquivalente Mengen grösser als bei den Propylverbindungen. Von den beiden vorliegenden Butyljodiden hat das normale die grössere, das primäre Isobutyljodid dagegen die kleinere Zähigkeit. Vergleichen wir das Verhalten dieser Halogenverbindungen mit dem früher besprochenen Verhalten der in analogen Isomerieverhältnissen stehenden Ester, so zeigt sich, dass die Zähigkeit des primären Isobutyljodids von jener des normalen in demselben Sinne abweicht, wie wir dies früher bei den Estern nachgewiesen haben, die Unterschiede zwischen den vom secundären Alkohol abstammenden Isopropylhalogenen und den entsprechenden normalen Verbindungen hingegen im entgegengesetzten Sinne bestehen.

Wie bei den Estern, haben auch bei den Aldehyden die normalen Verbindungen eine grössere Durchflusszeit als die isomeren. Dies zeigt nachstehende Tabelle:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylaldehyd	26·5	20·5	—	106	82	—
Aceton	24	20	16	94	79	63
Normalbutylaldehyd	45	31	23	216	149	110
Isobutylaldehyd	36·5	26	21	175	125	101

In Bezug auf das Verhalten der isomeren Alkohole können wir folgende Beobachtungen benützen:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquiv. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol	175	105	68	702	421	273
Isopropylalkohol	184	103	60	751	421	245
Normalbutylalkohol	238	139	84	1079	688	418
Isobutylalkohol	325	169	94	1633	849	472

Der Normalpropylalkohol hat bei niederer Temperatur eine kleinere, bei höherer dagegen eine grössere Zähigkeit als der Isopropylalkohol, während der Normalbutylalkohol bei allen Temperaturen eine erheblich geringere Zähigkeit besitzt als der primäre Isobutylalkohol. Dieses Verhalten steht in einem auffallenden Gegensatze zu dem Verhalten der die Butylgruppe enthaltenden Ester, Halogenverbindungen und Säuren,[1] bei welchen durchwegs die normal constituirte Verbindung eine grössere Zähigkeit besitzt als die ihr isomere. Auf diese merkwürdige Thatsache werden wir später bei Besprechung des Zusammenhanges der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte noch einmal zurückkommen.

Wir haben, wie aus der Zusammenstellung des Beobachtungsmateriales hervorgeht, auch einige Nitroderivate der Fettreihe auf ihre Zähigkeit untersucht. Bei denselben ist zweierlei Isomerie zu unterscheiden. Dieselbe kann bedingt sein durch verschiedene Gruppirung der Atome in Alkoholradical, von welcher Art wir das normale und isomere Nitropropan und Nitrobutan zum Vergleiche haben, oder in einer Verschiedenheit der Stellung des Sauerstoffes im Molekül (Salpetrigsäureester). Von diesen Verbindungen hat nun Normalnitropropan eine grössere Zähigkeit als Isonitropropan, während von den beiden Nitrobutanen das normale die kleinere Zähigkeit besitzt. Die Salpetrigsäureester haben eine erheblich geringere Zähigkeit, als die ihnen isomeren eigentlichen Nitroverbindungen, wie dies nachstehende Tabelle zeigt:

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitropropan ..	55·5	43	34·5	265	205	165
Isonitropropan	47	36·5	28	225	174	134
Salpetrigsäurepropylester	25	21	17	124	104	84

[1] Wir haben gefunden (I. Abhandlung):

	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Gährungsbuttersäure	114	79	57	571	394	285
Isobuttersäure	—	65	48·5	—	329	245

	Specifische Zähigkeit					
	Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalnitrobutan ...	67	50	39	385	288	224
Isonitrobutan	72	54	41	409	306	233
Salpetrigsäurebutylester	47·5	35·5	26	299	224	164

Überblicken wir nunmehr in den verschiedenen Gruppen das Verhältniss der normal constituirten Verbindungen zu den ihnen isomeren, so zeigt sich: In der Mehrzahl der Fälle haben die normalen Verbindungen die grössere Zähigkeit. Diese Regel befolgen sämmtliche Ester, die Aldehyde, Propylalkohole (bei 50°), Nitropropane, Buttersäuren und Butyljodide; dagegen weichen von der Regel ab, die Propylhalogene, Butylalkohole und Nitrobutane.

III.

Aus den interessanten Untersuchungen von Brühl (Ann. d. Chem. 200. 139) geht hervor, dass eine mehrfache Bindung der Atome das specifische Brechungsvermögen der Molekel erhöht. Werden dem Propylalkohol zwei Wasserstoffatome entzogen, so dass nach den herrschenden Anschauungen eine doppelte Bindung des Kohlenstoffes hiedurch erfolgt, so wächst die Dichte, nimmt das Brechungsvermögen zu, vermindert sich jedoch, wie wir gefunden haben, die Zähigkeit in erheblicher Weise und zwar bei 10° von 175 auf 116, bei 30° von 105 auf 72, bei 50° von 68 auf 47 (für gleiche Volumina). Anders gestaltet sich das Resultat, wenn man die Verbindungen des Propyls und Allyls mit einem Säureradical, mit Chlor, mit Brom oder Jod vergleicht. Bei diesen Verbindungen bedingt der Übergang vom Propyl zum Allyl (Austritt von zwei Atomen Wasserstoff und doppelte Bindung zweier Kohlenstoffe) für gleiche Volumina nur eine geringe Änderung der Zähigkeit.

Wenn man dieser Änderung überhaupt eine Bedeutung beilegen will, dann ist sie jedenfalls in anderem Sinne aufzufassen, als bei den Alkoholen, denn bei den meisten der erwähnten Sub-

stanzen hat bei allen Temperaturen für gleiche Volumina die Allylverbindung die grössere, die Propylverbindung die kleinere Zähigkeit. Die Jodide schliessen sich dem nur für höhere Temperaturen an, während für niedere Temperaturen das entgegengesetzte Verhältniss stattfindet.

		Specifische Zähigkeit					
		Für gleiche Volumina			Für äquival. Mengen		
	m	10°	30°	50°	10°	30°	50°
Normalpropylalkohol	60	175	105	68	792	421	273
Allylalkohol	58	116	72	47	422	262	171
Normalpropylacetat..	102	37	29	22	198	155	117
Allylacetat.....	100	38·5	30·5	25	228	181	148
Normalpropylchlorid .	78·5	21·5	17·7	—	103	85	—
Allylchlorid.....	76·5	22	18·5	—	98	82	—
Normalpropylbromid .	123	31·3	26·2	21	155	130	104
Allylbromid.....	121	34	27	23	156	124	106
Normalpropyljodid ..	170	47·2	37·7	28·1	250	200	149
Allyljodid	168	45	36·5	30	217	176	145

Bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd und Keton wird die Zähigkeit geringer, und hier, wo man annimmt, dass der Austritt der zwei Wasserstoffatome durch eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausgeglichen wird, ist die Herabminderung erheblich grösser als in jenem Falle, den wir früher berührten, wo durch Austritt von Wasserstoff eine Doppelbindung zwischen gleichartigen Atomen, nämlich zwischen zwei Kohlenstoffatomen hervorgerufen wird. Folgende Zusammenstellung bringt diese Verhältnisse zum Ausdruck:

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	50°	Differenz
Propylalkohol.....	175	59	68	21
Allylalkohol.....	116		47	

	Specifische Zähigkeit für gleiche Volumina			
	10°	Differenz	10°	Differenz
Propylalkohol	175	148·5	68	51·5
Propylaldehyd	26·5		16·5[1]	

Die bedeutende Herabminderung, welche die specifische Zähigkeit bei dem Übergange vom Alkohol zum Aldehyd oder Keton erfährt, ist, ausgedrückt in Procenten, der Zähigkeit des Alkohols in allen untersuchten Fällen bei derselben Temperatur nahezu gleich, mag man dabei die Zahlen für gleiche Volumina oder jene für äquivalente Mengen zu Grunde legen. Sie beträgt für gleiche Volumina bei 10° im Mittel 0·843 der Zähigkeit des Alkohols, bei 30°—0·815, bei 50° — 0·754. Für äquivalente Mengen bei 10° im Mittel 0·859, bei 30° — 0·820, bei 50°—0·760.

Dies geht aus der Seite 65 mitgetheilten Tabelle hervor, in welcher Z_1 die Zähigkeit des Alkohols, und Z_2 die Zähigkeit des zugehörigen Aldehydes bedeutet:

Die absoluten Differenzen zwischen der specifischen Zähigkeit der homologen Alkohole und jener der entsprechenden Aldehyde oder Ketone werden bei wachsendem Moleculargewichte immer grösser. In Bezug auf das optische Verhalten möge hier die Beobachtung Brühl's erwähnt werden, welcher zufolge die Differenz zwischen dem Brechungsvermögen des Alkohols und des zugehörigen Aldehydes bei steigendem Moleculargewicht kleiner wird.

IV.

Im Absatze IV unserer II. Abhandlung haben wir den Zusammenhang der Zähigkeit mit dem Moleculargewichte innerhalb homologer Reihen untersucht und nachgewiesen, dass in höheren Temperaturen der Zuwachs an Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes proportional zu sein scheint.

---

[1] Berechnet, da der Siedepunkt 47—50° beträgt.

	Specifische Zähigkeit																	
	für gleiche Volumina									für äquivalente Mengen								
	10°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$	30°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$	50°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$	10°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$	30°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$	50°	Z_1-Z_2	$\frac{Z_1-Z_2}{Z_1}$
Äthylalkohol	86	70	0·814	—			—			277	228	0·830	—			—		
Acetaldehyd	16									49								
Normalpropylalkohol	175	148·5	0·848	105	84·5	0·804	68	51·5	0·757	702	596	0·849	421	339	0·805	273	207	0·757
Normalpropylaldehyd	26·5			20·5			16·5			106			82			66		
Isopropylalkohol	148	160	0·869	103	83	0·805	60	44	0·733	751	657	0·874	421	342	0·813	245	182	0·742
Aceton	24			20			16			49			79			63		
Normalbutylalkohol	238	193	0·811	139	108	0·776	84	61	0·726	1179	963	0·817	689	540	0·783	416	306	0·735
Normalbutylaldehyd	45			31			23			216			149			110		
Isobutylalkohol	325	288·5	0·888	169	143	0·846	94	73	0·776	1633	1454	0·890	849	724	0·853	472	371	0·786
Isobutylaldehyd	36·5			26			21			175			125			101		
Isoamylalkohol	366	326·5	0,892	193	162·5	0·842	110	85·5	0·777	2170	1941	0·896	1144	967	0·845	652	510	0·782
Isovaleral	39·5			30·5			24·5			229			177			142		

Die nun vorliegenden Ergänzungen des Beobachtungsmateriales geben zum grössten Theil ganz befriedigende Bestätigungen dieses Gesetzes.

Zunächst fügt sich in die Reihe der normalen Verbindungen: Propylchlorid, Äthylbromid, Propylbromid, Äthyljodid und Propyljodid, das Methyljodid mit befriedigender Genauigkeit ein. Die früher für diese Reihe aufgestellte Gleichung

$$Z = 2 + 0 \cdot 15m$$

für 50°, verlangt für Methyljodid ($m = 142$) bei 50° die Durchflusszeit $z = 23 \cdot 3$ Secunden. Die Beobachtung ergab bei 30°: 27·0, bei 40°: 24·5.

Da die Substanz bei 41·6° siedet, müsste für 50° die Durchflusszeit durch Interpolation gefunden und der Werth derselben würde etwa 22·5—23 sein, was mit dem gerechneten so genau übereinstimmt, als man nur wünschen kann.

Anders verhält sich die Sache mit dem von uns untersuchten Butyljodid. Die Gleichung verlangt für dasselbe bei 50° die Durchflusszeit 29·6, die Beobachtung ergab 38. Diese bedeutende Abweichung lässt sich vorläufig nicht erklären; bemerkenswerth ist aber, dass gerade die Butylverbindungen in den meisten Gruppen ein auffallendes Verhalten zeigen, und sich den sonst giltigen Gesetzen nicht fügen wollen.

Eine zweite homologe Reihe von Halogenverbindungen, die wir früher bereits der Betrachtung unterzogen hatten, haben wir derart vervollständigt, dass uns die Chloride, Bromide und Jodide des Isopropyls, Isobutyls und Isoamyls vorliegen.

Schon die graphische Darstellung der gefundenen Durchflusszeiten zeigt, dass die neu untersuchten drei Isopropylverbindungen an dem wesentlichen Charakter der früher gezeichneten nichts ändern, dass aber das von uns untersuchte Isoamylbromid sich den übrigen acht Verbindungen nicht anfügt.

Zwischen jenen acht Verbindungen dieser Reihe zeigt sich aber eine ganz merkwürdige Gesetzmässigkeit, wenn man ihre Durchflusszeiten bei 50° nach dem folgenden Schema ordnet:

	Chlorid	Bromid	Jodid
Isopropyl.....	16	22	28
Isobutyl.....	19	25·5	34·5
Isoamyl.....	22	(40·5)	40

In der ersten Verticalreihe wachsen die Durchflusszeiten für gleiche Zunahmen des Moleculargewichtes um genau gleich viel, in der dritten ebenso, wenn man 34 statt 34·5 setzt, was mit Rücksicht auf die bei den Beobachtungen mögliche Grenze der Genauigkeit wohl gestattet ist.

Wir haben also das Gesetz: Die specifische Zähigkeit (bei 50°) der Chloride und Jodide des Isopropyls, Butyls und Amyls nimmt genau proportional dem Moleculargewichte zu. Wenn, wie wohl vorauszusetzen ist, dasselbe Gesetz auch für die Bromide gelten soll, so müsste das Isoamylbromid die Zähigkeit $25·5+(25·5-22)=29$ zeigen, (während die Beobachtung 40·5 ergab.

Berechnet man ferner in jeder Horizontalreihe, unter Annahme der Giltigkeit desselben Gesetzes, für die verschiedenen Halogenverbindungen ein und desselben Radicals, die Durchflusszeit für das mittlere Glied (Bromid) unter der Voraussetzung, dass das Anwachsen der Zähigkeit proportional der Zunahme des Moleculargewichtes erfolge, so findet man

für Isopropylbromid.....	22·2	beobachtet	22
„ Isobutylbromid.....	26·3	„	25·5
„ Isoamylbromid.....	31·3,		

während die vorhin angeführte Berechnung aus der Reihe der Bromide 29 ergeben hat.

Man sieht, dass beim Isopropyl und Butylbromid die Unterschiede zwischen Rechnung und Beobachtung die Grenzen der Beobachtungsfehler nicht übersteigen und dass das Gleiche auch noch bezüglich des Unterschiedes zwischen den aus zwei verschiedenen Reihen berechneten Zahlen für das Isoamylbromid gesagt werden kann.

Aus den an den beiden vorhergegangenen Reihen gemachten Wahrnehmungen lässt sich nun folgender Satz ableiten: In homologen Reihen ist im Allgemeinen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Moleculargewichtes propor-

tional; der Zuwachscoëfficient $Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$ ist aber von dem Baue der Moleküle abhängig und nur dann constant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein constantes und nur ein veränderliches Glied enthalten. In der Reihe der Halogenderivate der normal constituirten Kohlenwasserstoffe, tritt dieser Einfluss der Gestalt des Moleküls gegen den Einfluss des Moleculargewichtes noch zurück; bei den sogenannten Isoverbindungen ist er bereits deutlich bemerkbar.

Bezüglich der Säuren ist zu unseren früheren Bemerkungen nichts wesentlich Neues hinzuzufügen. Wir haben neu untersucht die Essigsäure und die gefundenen Resultate stimmen vollkommen mit jenen Rellstabs überein; nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	84	61	46	für gleiche Volumina.
Wir	84	61	46	

Weiter untersuchten wir die Propionsäure und fanden zwar grössere Zahlen als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°	
Rellstab ...	70	52	41	für gleiche Volumina.
Wir	78	57	45	

allein der Verlauf der von uns früher gezeichneten Linien (Fig. 4, Taf. III, unserer zweiten Abhandlung) wird dadurch nur wenig geändert.

Wir haben einerseits eine fast gerade Linie für die Zähigkeit bei 50° von

	Z_{50}	Differenz
Propionsäure.	45	
		12
Normalbuttersäure ..	57	
		14·5
Valeriansäure.....	71·5	

anderseits fallen auch:

	Z_{50}	Differenz
Isobuttersäure	48·5	
		23
Isovaleriansäure[1] ..	71·5	
		26
Capronsäure[1].....	97·8	

nahezu in eine Gerade.

[1] Nach Rellstab's Beobachtungen.

Was das Verhalten der Alkohole anlangt, so lassen sich die bisher gefundenen Resultate in folgender Weise zusammenfassen: Wir untersuchten zunächst den Äthylalkohol, über welchen auch bereits von Graham und Rellstab Angaben existiren und fanden:

	10°	30°	50°
[1]92	60	41
gegen Rellstab...	86	59	41
„ Graham ...	83	56	40

Ferner unterwarfen wir den Normalpropylalkohol einer neuerlichen Prüfung, nachdem derselbe über Natrium rectificirt worden war und fanden wenig (um 5 Secunden) grössere Durchflusszeit, als bei einem früher (II. Abhandlung) untersuchten, nur mit Pottasche entwässerten Präparat. Wahrscheinlich sind die grösseren Werthe auf eine vollständigere Entziehung des Wassers zurückzuführen.

Für Isopropylalkohol fanden wir bedeutend grössere Durchzeiten als Rellstab, nämlich:

	10°	30°	50°
Rellstab	112	77	51
Wir	[2]170	98	58
	[3]184	103	60

Wir dürfen wohl glauben, dass die Abweichung unserer Zahlen von jenen Rellstabs durch vollständigere Reinheit unseres Präparates begründet sei.

Wir haben auch den Normalbutylalkohol nach Lieben's Verfahren dargestellt und untersucht und für die specifische Zähigkeit desselben folgende Werthe gefunden:

10°	30°	50°
[4]212	121	77
[5]238	139	84

Aus der Abhandlung von Rellstab entnehmen wir, dass derselbe auch einen Butylalkohol untersucht hat und die daselbst

[1] Über Natrium rectificirt.
[2] Mit Pottasche entwässertes, erstes Präparat.
[3] Über Natrium rectificirtes, zweites Präparat.
[4] Erstes, mit Pottasche entwässertes Präparat.
[5] Zweites, über Natrium rectificirtes Präparat.

angeführten Werthe für die Zähigkeit stimmen genau mit den von uns für den mit Pottasche entwässerten normalen Butylalkohol ermittelten. Rellstab fand nämlich:

z_{10}	z_{30}	z_{50}
213	125	78

Nun stammt Rellstab's Untersuchung aus dem Jahre 1868, während die Entdeckung des normalen Butylalkohols durch Lieben und Rossi in das Jahr 1869 fällt.[1]

Rellstab verweist bezüglich der Daten für die Darstellung der von ihm benützten Präparate auf Laudolt's Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 117 u. 119). Daselbst fanden wir die Angabe, dass der zu Rellstab's und Laudolt's Versuchen verwendete Butylalkohol aus dem Wurtz'schen Laboratorium entnommen und dort aus Fuselöl dargestellt war.

Den Siedepunkt dieses Präparates gibt Rellstab als „ungefähr bei 110°" an.

Bekanntlich hat Erlenmeyer im Jahre 1867 (Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. V. 338) den von Wurtz aus Kartoffelfuselöl gewonnenen Gährungsbutylalkohol als Isobutylalkohol bezeichnet und wir müssen desshalb annehmen, dass das von Rellstab untersuchte Präparat solcher Isobutylalkohol gewesen sei.

Nun steht aber einer solchen Annahme die Thatsache entgegen, dass wir für die Zähigkeit des primären Isobutylalkohols wesentlich andere Zahlen als Rellstab gefunden haben, nämlich:

z_{10}	z_{30}	z_{50}
325	169	94

Neuere Untersuchungen von A. Fitz (Ber. d. chem. Ges. IX. 1350) zeigen, dass bei der Gährung auch Normalbutylalkohol entstehen kann und Rabuteau hat (Compt. rend. LXXXVII, 500) im Vorlaufe des Kartoffelsprit und im Sprit selbst Normalbutylalkohol nachgewiesen.

Hält man diese Umstände zusammen, so wird man zu der Vermuthung geführt, dass Rellstab's Präparat kein reiner Iso-

[1] Möglicherweise hat auch Schöyen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 130. 233) bereits Normalbutylalkohol in Händen gehabt.

butylalkohol gewesen sein mag, sondern, dass er vielleicht Normalbutylalkohol enthielt.

Die Übereinstimmung mit unserem (als erstem Präparat bezeichneten) noch nicht ganz wasserfreien Normalbutylalkohol bleibt aber dessenungeachtet unaufgeklärt.

Wir haben weiter auch Rellstab's Angaben für Isoamylalkohol einer neuerlichen Prüfung unterzogen, und fanden:

z_{10}	z_{30}	z_{50}
299	188	104

dagegen Rellstab:

366	193	110

Stellt man nun die für 50° gefundenen Werthe der Zähigkeit der normalen Alkohole zusammen, so hat man:

	50°	Differenz
Methylalkohol	24	
		17
Äthylalkohol	41	
		27
Normalpropylalkohol	68	
		16
Normalbutylalkohol	84	

und ferner:

Isopropylalkohol	60	
		34
Isobutylalkohol	94	
		16
Isoamylalkohol	110	

Die Differenzen sind in beiden Reihen so unregelmässig, dass von einem geradlinigen Verlaufe der beiden Curven keine Rede sein kann.

Merkwürdigerweise nehmen aber die Differenzen einen ziemlich regelmässigen Verlauf, wenn man die Stellung der beiden Butylalkohole vertauscht:

	z_{50}	Differenz
Methylalkohol	24	
		17
Äthylalkohol	41	
		27
Normalpropylalkohol	68	
		26
Isobutylalkohol	94	

Isopropylalkohol	60	
		24
Normalbutylalkohol	84	
		26
Isoamylalkohol	110	

Noch deutlicher tritt dies bei Betrachtung der Fig. 1 (Seite 73) hervor, in welcher die Zähigkeiten aller sieben

Alkohole (für 50°) als Functionen des Moleculargewichtes eingezeichnet sind.

Eine Erklärung dieses sehr merkwürdigen Stellenwechsels der beiden Butylalkohole lässt sich vorläufig nicht geben, da von chemischen Gesichtspunkten aus bisher durchaus kein Raum für die Vermuthung gegeben ist, dass etwa die Benennungen der beiden Alkohole verändert und damit ihre Stellung in den homologen Reihen vertauscht werden könnte.

Bei den Nitroverbindungen finden wir wieder ein normales Verhalten:

	m	10°	Diff.	30°	Diff.	50°	Diff.
Nitroäthan	75	45	10·5	36	7	29	5·5
Normalnitropropan	89	55·5		43	7	34·5	
Normalnitrobutan	103	67	11·5	50		39	4·5

Die drei Punkte liegen bei allen Temperaturen nahezu in geraden Linien.

Beim Übergange von Isonitropropan zum Isonitrobutan ist der Zuwachs ΔZ viel stärker als bei den normalen Verbindungen, entsprechend der Thatsache, dass das Isonitropropan eine kleinere, das Isonitrobutan dagegen grössere Zähigkeit besitzt als die normale Verbindung.

Wir fanden:

	Z_{10}	Diff.	Z_{30}	Diff.	Z_{05}	Diff.
Isonitropropan	47	25	36·5	17·5	28	13
Isonitrobutan	72		54		41	

Wollte man, analog dem bei den Alkoholen beobachteten Verhalten der Butylgruppe, auch hier die normale Verbindung mit der ihr isomeren vertauschen, so würde man folgende Reihen erhalten, welche mindestens ebenso einfach und daher wahrscheinlich sind als die vorigen:

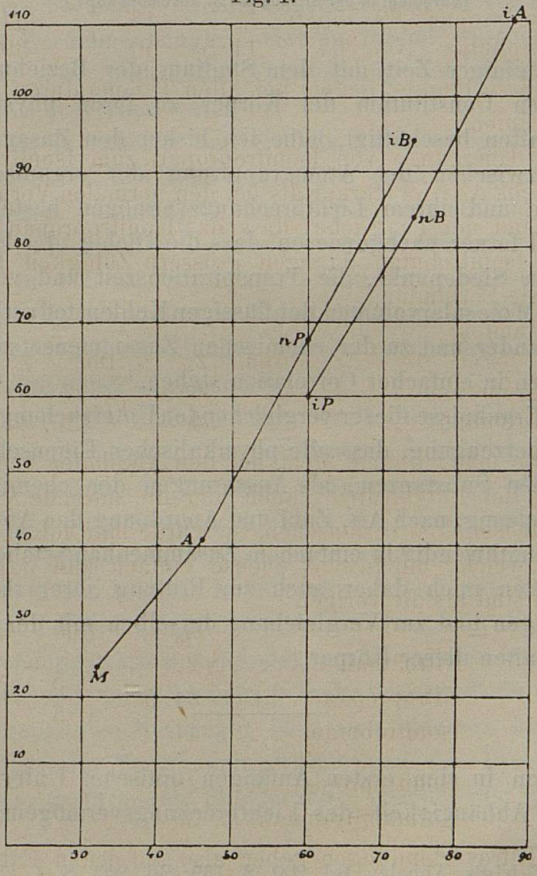
	Z_{50}	Diff.
Nitroäthan	29	5·5
Nitropropan	34·5	6·5
Isonitrobutan	41	
Isonitropropan	28	11
Normalnitrobutan...	39	

Die Nitroverbindungen geben also auf jeden Fall eine Bestätigung des Gesetzes, dass das Anwachsen der Zähig-

keit nahezu proportional dem Anwachsen des Molecular gewichtes erfolgt, bieten aber keinen Anhaltspunkt zur Aufklärung des eigenthümlichen Verhaltens der Butylalkohole.

Wenn sich die eben erwähnte Vertauschung von Normalbutyl und Isobutyl überhaupt einmal als zulässig erweisen sollte, dann würden sich die früher besprochenen isomeren Butylalkohole und die Nitrobutane ebenfalls dem Gesetze unterordnen, dass die Zähigkeit der normalen Verbindung grösser ist als die der ihr isomeren. Doch müsste sich dann der Umtausch auf die Alkohole und Nitroverbindungen beschränken, die Jodide (und Säuren) dagegen müssten ihre Stellung behalten.

Fig. 1.



Über den Zusammenhang zwischen den optischen und den thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper.

Von **Julius Wilhelm Brühl.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1881.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Beziehungen der chemischen Constitution der Körper zu ihren physikalischen Eigenschaften beschäftigt, habe ich bisher den Zusammenhang, welcher zwischen der Atomgruppirung der organischen Verbindungen und ihrem Lichtbrechungsvermögen besteht, untersucht und ferner nachgewiesen, dass die Dichte, der Brechungsindex, der Siedepunkt, die Transpirationszeit und vermuthlich auch das Molecularvolumen der flüssigen Kohlenstoffverbindungen unter einander und zu der chemischen Zusammensetzung dieser Substanzen in einfacher Correlation stehen.[1]

Die Ergebnisse dieser vergleichenden Untersuchungen führten zu der Überzeugung, dass alle physikalischen Eigenschaften der organischen Substanzen, als Äusserungen der chemischen Zusammensetzung, nach Art, Zahl und Anordnung der Atome in der Molekel, nothwendig in einfachem Zusammenhang stehen müssen und leiteten mich daher auch zur Prüfung ihrer thermischen Äusserungen und zur Vergleichung derselben mit den optischen Eigenschaften dieser Körper.

Schon in den ersten Anfängen optischer Untersuchungen war die Abhängigkeit des Lichtbrechungsvermögens von der

[1] Liebig's Annalen Bd. 200, S. 139; Bd. 203, S. 1, 255 und 363; Berlin, Chem. Ber. Bd. 12, S. 2135; Bd. 13, S. 1119 und 1520.

chemischen Natur der Körper und die Wechselbeziehung, in welcher jene Erscheinung zu der Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen steht, beobachtet worden. Newton hatte gefunden, dass brennbare Stoffe, wie Schwefel, Bernstein, Harze und Öle, auch ein besonders starkes Brechungsvermögen besitzen und er erklärte, dass der Diamant, dessen Beschaffenheit damals noch unbekannt war, brennbar sein müsse, da er das Licht mächtig breche.

Während zweier Jahrhunderte blieben solche Beobachtungen vereinzelt und unfruchtbar. Durch die Untersuchung von Dulong[1] über das Lichtbrechungsvermögen der Gase wurden zwar auch für diese Körper ähnliche Beziehungen gefunden, doch ohne dass hiedurch ein Fortschritt in der Erschliessung der Ursachen des genannten Zusammenhanges, oder in irgend welcher wissenschaftlicher oder praktischer Verwerthung der Kenntniss desselben gemacht worden wäre.

Erst die in neuester Zeit erfolgte Ausdehnung der optisch- und thermisch-chemischen Forschungen gestattet es, die beiden physikalischen Äusserungen der Körper, namentlich aber der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, einer eingehenden Vergleichung zu unterwerfen, Schlüsse betreffs der Ursache ihres Zusammenhangs zu ziehen und die Abhängigkeit der optischen und thermischen Erscheinungen von der chemischen Beschaffenheit der Stoffe näher zu erkennen.

Aus Dulong's Beobachtungen ergibt sich, dass das specifische Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen mit ihrer Verbrennungswärme in gewissem Zusammenhange steht, dass nämlich unter allen bekannten Gasen der Wasserstoff, welchem die grösste Verbrennungswärme zukommt, auch das grösste und der Sauerstoff das kleinste Lichtbrechungsvermögen besitzt, und dass ferner das Brechungsvermögen der Gase, wie dies betreffs der Verbrennungswärme stattfindet, um so grösser ist, je mehr Wasserstoff, und um so kleiner, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Aus den genannten Messungen lässt sich indessen auch nachweisen, dass die Verbrennungswärme und das Brechungsvermögen der gasförmigen Substanzen, welche aus ungleichen

---

[1] Ann. Chim. Phys. t. 31, p. 154; Poggend. Ann. Bd. 6, S. 393.

Elementen bestehen, zwar häufig, dass sie aber nicht immer correlativ sind.

Friedrich Mohr[1] hat vor zehn Jahren die Beobachtungen Dulong's einer erneuerten Discussion unterzogen, und das Brechungsvermögen mit der „Brennbarkeit" oder „Verbrennlichkeit" der Gase verglichen. Diese Vergleichungen haben indessen zu keinem nennenswerthen und bis dahin nicht schon bekannten Resultate geführt.

Für den Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der gasförmigen Körper lässt sich zwar in den neueren Beobachtungen eine Bestätigung finden, und die angeführten Resultate können, namentlich durch die umfangreichen optischen Untersuchungen von Mascart,[2] Lorenz[3] und Prytz[4] und durch die thermischen von Berthelot[5] und J. Thomsen[6] ergänzt werden, ohne dass sich jedoch damit für unsern hier nächstliegenden Zweck, den Nachweis des Zusammenhangs zwischen der Atomgruppirung der Körper und ihren thermischen und optischen Eigenschaften, wesentlich neue Gesichtspunkte gewinnen liessen. Ich werde auf die bei den gasförmigen Substanzen bestehenden Beziehungen vielleicht später in einer besonderen Mittheilung ausführlicher zurückkommen und gehe jetzt zu dem eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung, der Erörterung der Verhältnisse bei den flüssigen Kohlenstoffverbindungen, über.

Die vorliegende Abhandlung ist in folgender Weise gegliedert:

I. Abschnitt. Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper. (Seite 719 bis 760.)

---

[1] Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. 16, 492; Berl. Chem. Berichte 4, 149 und 156.

[2] Compt. rend. 78, p. 617; Poggend. Ann. 153, p. 149; Compt. rend. 86, p. 321 und 1182.

[3] Wiedemann's Ann. 11, p. 70.

[4] Loc. cit. 11, p. 104.

[5] Compt. rend. 90, p. 1240 u. s. w.

[6] Berl. Chem. Ber. 13, p. 1325 u. 1392.

1. **Capitel.** Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben. (Seite 721 bis 732.)
2. **Capitel.** Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene. (Seite 732 bis 737.)
3. **Capitel.** Homologe Reihen. (Seite 737 bis 740.)
4. **Capitel.** Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade. (Seite 740 bis 747.)
5. **Capitel.** Polymere Verbindungen. (Seite 748 bis 750.)
6. **Capitel.** Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades. (Seite 750 bis 760.)

II. Abschnitt. Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen: Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome. (Seite 760 bis 774.)

I. Abschnitt.

Die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme der Körper.

Der Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der „Brennbarkeit“ oder „Verbrennlichkeit“ der flüssigen und auch der festen Substanzen ist ebenfalls von Friedrich Mohr in der angeführten Abhandlung untersucht worden, indem er für die flüssigen Körper meist die optischen Beobachtungen von Landolt, für die festen die Messungen mehrerer anderer Autoren benutzte. Mohr beging jedoch den Fehler, „brechende Kraft“ und „Brechungsindex“ zu identificiren. Während er bei den Gasen, die den absoluten brechenden Kräften n—1 proportionalen brechenden Kräfte gegen Luft = 1 zu den Vergleichungen benutzte, verwandte er bei den festen und flüssigen Körpern die Brechungsindices n selbst. Er verglich hier die auf gleiche Dichte reducirten Indices, $\frac{n}{d}$, während er sich bei den Gasen der den Grössen $\frac{n-1}{d}$ proportionalen Werthe bediente. Es ist natürlich,

dass er auf diese Weise ganz verschiedene Resultate erhielt, und er gelangte denn auch zu Schlussfolgerungen betreffs des Zusammenhangs zwischen der sogenannten Verbrennlichkeit und dem Brechungsvermögen fester und flüssiger Körper, welche den für die Gase gefundenen Beziehungen vollständig widersprechen und ganz unhaltbar sind.

So erklärte er z. B., dass das specifische Brechungsvermögen des flüssigen Schwefelkohlenstoffs kleiner sei, als dasjenige des Wassers, das des Diamanten kleiner, als dasjenige des Glases, des Alauns und der Schwefelsäure, weil die Werthe $\frac{n}{d}$ in diesem Verhältnisse stehen. Nun ist der Schwefelkohlenstoff, dessen ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen allgemein bekannt ist, in hohem Grade brennbar, das Wasser aber gar nicht. Ebenso ist der Diamant brennbar, das Glas, der Alaun und die Schwefelsäure nicht, und dass das Brechungsvermögen des Diamanten grösser ist, als das des Glases und der beiden andern Körper lehrt schon der blosse Augenschein. Ich werde daher im Folgenden auf die Auseinandersetzungen Mohr's, welche voll solcher, durch die Benutzung der ganz unbegründeten Masseinheit $\frac{n}{d}$ für das Brechungsvermögen der flüssigen und festen Körper erwachsenen Widersprüche sind, keine Rücksicht nehmen.

Zu den nachstehenden Betrachtungen sind die Werthe $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ für das specifische Brechungsvermögen, welche sich aus Landolt's und meinen eigenen Beobachtungen ergaben, und die ich anderen Orts tabellarisch zusammengestellt habe,[1] benutzt worden. Die thermischen Constanten, deren ich mich in dieser Abhandlung bediene, entstammen den Untersuchungen von Favre und Silbermann (bezeichnet mit F. S.), Berthelot (B.), Louguinine (L.), Ogier (O.) und Troost und Hautefeuille (T. H.). Von

[1] Liebig's Ann. Bd. 203, S. 1 u. f.

diesen Beobachtungen sind diejenigen, bei welchen die Literatur nicht besonders angeführt ist, einer in Alex. Naumann's Handbuch der allgemeinen und physikalischen Chemie gegebenen Zusammenstellung entnommen.

Die Zahl der flüssigen Kohlenstoffverbindungen, deren Bildungs- oder Verbrennungswärme bestimmt wurde, ist eine viel geringere als die Reihe derjenigen, von welchen das Lichtbrechungsvermögen bekannt ist. Eine Vergleichung der optischen und thermischen Eigenschaften dieser Körper kann daher zur Zeit keine vollständige sein. Indessen ist das vorliegende Material bereits gross genug, um gewisse Beziehungen deutlich erkennen, Andere wieder mit Wahrscheinlichkeit voraussehen zu lassen und so zur experimentellen Prüfung Anregung zu bieten.

1. Capitel.

Der Einfluss der Oxydation der Körper auf das Brechungsvermögen und die Verbrennungswärme derselben.

§. 1. Es ist eine bekannte Thatsache, dass ebenso wie bei der eigentlichen Verbrennung auch bei der allmäligen Vereinigung der organischen Körper mit Sauerstoff Wärme entwickelt wird. Diese Wärmemenge ist um so grösser, je vollständiger die Oxydation ist und erreicht ihr Maximum bei vollkommener Verbrennung, Bildung von Kohlensäure und Wasser.

Es ist ferner ein Postulat der mechanischen Theorie der Wärme, welches durch die Beobachtung allgemein bestätigt wird, dass die bei der Entstehung einer chemischen Verbindung entwickelte Wärmemenge gleich ist der Summe aller derjenigen Wärmemengen, welche bei der Bildung aller Zwischenglieder entwickelt oder verbraucht werden, wenn dieselben einzeln und unabhängig von einander gebildet würden.

So entwickelt bekanntlich der Kohlenstoff, wenn er zu Kohlensäure verbrannt wird, dieselbe Wärmemenge, als wenn er zunächst zu Kohlenoxyd und dieses zu Kohlensäure oxydirt wird. Ein Kohlenwasserstoff muss bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser dieselbe Wärmemenge entwickeln, als wenn er zuerst in Alkohol, dann in Aldehyd, Säure etc. verwandelt, und endlich zu Kohlensäure und Wasser verbrannt würde.

Aus alledem folgt, dass die Verbrennungswärme der Säuren stets geringer sein wird, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der entsprechenden Aldehyde und die Verbrennungswärme dieser wieder kleiner, als die der Alkohole u. s. w.

In einer Oxydationsreihe ist die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der einzelnen Glieder um so kleiner, je mehr Sauerstoff und je weniger Wasserstoff dieselben enthalten. Die Verbrennungswärme der Körper sinkt sowohl durch Vereinigung derselben mit Sauerstoff, als auch durch Entziehung von Wasserstoff oder durch Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff.

Ganz denselben Einfluss übt nun die Oxydation der Substanzen auch auf ihr specifisches Brechungsvermögen aus, was sich an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmateriale nachweisen lässt.

Ich werde im Folgenden die verschiedenen Phasen des Oxydationsprocesses zunächst in den optischen Consequenzen untersuchen, und dann für jede einzelne Art des Oxydationsvorganges die thermischen Erscheinungen unmittelbar gegenüberstellen.

§. 2. In der nachstehenden Tabelle findet man die Dichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4°, d^{20}_4, den Refractionscoëfficienten A (1) und das Lichtbrechungsvermögen $\frac{A-1}{d^{20}_4}$ solcher Substanzen, deren Molecularformeln sich nur in der Zahl der Sauerstoffatome unterscheiden.

Tabelle I.

		d^{20}_4	A	$\frac{A-1}{d^{20}_4}$
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889
Butyrylchlorid	C_4H_7ClO	1,0277	1,3998	0,3890
Chloressigester	$C_4H_7ClO_2$	1,1585	1,4115	0,3552

(1) Aus den Brechungsindices für den rothen und den violetten Strahl des Wasserstoffspectrums mit Hilfe der Dispersionsformel von Cauchy berechnet; vergl. Liebig's Ann. Bd. 200, S. 139 u. f.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Äthylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	0,9762	1,3757	0,3848
Valerylchlorid	C_5H_9ClO	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpropionat	$C_5H_9ClO_2$	1,0869	1,4070	0,3745
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971
Äthyloxalat	$C_6H_{10}O_4$	1,0793	1,3992	0,3699
Mesitylen	C_9H_{12}	0,8558	1,4689	0,5479
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O$	1,0079	1,5098	0,5058

Die hier verzeichneten Körper besitzen, wie man sieht, die verschiedenartigste Elementarzusammensetzung und Constitution; dennoch zeigt sich hier eine vollkommene Regelmässigkeit, insofern das specifische Brechungsvermögen $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ des an Sauerstoff reicheren Körpers stets bedeutend kleiner ist als das des andern, von sonst gleicher Formel. Der Einfluss der Sauerstoffaddition auf die Dichte der Körper besteht in einer, meist sehr erheblichen, Vergrösserung dieses Werthes, während der Refractionscoëfficient A bald grösser, bald kleiner wird und gar keine Regelmässigkeit erkennen lässt.

Interessanter ist die Vergleichung der Körper von analoger Structur, z. B. der Aldehyde mit den entsprechenden Säuren, der einatomigen Alkohole mit den mehratomigen, der Säuren und Oxysäuren etc., wie solche mit den entsprechenden Constanten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle II.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	1,3223	0,4132	0,0684
Essigsäure.....	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
Propylaldehyd ..	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	0,0597
Propionsäure....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Butylaldehyd ...	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	0,0536
Buttersäure.....	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	
Isobutylaldehyd .	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	0,0537
Isobuttersäure...	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	0,0497
Valeriansäure ...	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	
Önanthol	$C_7H_{14}O$	0,8495	1,4143	0,4877	0,0400
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9160	1,4101	0,4477	
Äthylalkohol....	C_2H_6O	0,8000	1,3532	0,4415	0,0653
Äthylenalkohol..	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762	
Propylalkohol...	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	2·0,0502
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663	
Propionsäure....	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	0,0321
Milchsäure.....	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	
Benzol.....	C_6H_6	0,8799	1,4756	0,5405	0,0543
Phenol.....	C_6H_6O	1,0702	1,5204	0,4862	
Toluol	C_7H_8	0,8656	1,4710	0,5441	0,0519
Benzylalkohol .	C_7H_8O	1,0429	1.5133	0,4922	
Bittermandelöl ..	C_7H_6O	1,0455	1,5094	0,4872	0,0402
Salicylige Säure .	$C_7H_6O_2$	1,1671	1,5217	0,4470	
Methylbenzoat...	$C_8H_8O_2$	1,0862	1,4896	0,4508	0,0259
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O_3$	1,1801	1,5015	0,4249	

Man findet in dieser Tabelle dieselben Erscheinungen, welche wir vorher kennen lernten, aber mit grösserer Deutlichkeit ausgedrückt. Durch die Addition von Sauerstoff nimmt die Dichte der Körper stets sehr bedeutend zu, gleichgiltig, welche Art von Verbindung, ob Säure, Alkohol, Oxysäure etc. hierdurch gebildet wird. Gleichzeitig, aber weit schwächer, wächst auch der Brechungsindex.[1] Dem entsprechend ist denn auch die auf gleiche Dichte reducirte brechende Kraft, oder das Brechungsvermögen, bei dem an Sauerstoff reicheren Körper stets kleiner. Man bemerkt indessen, dass bei der Oxydation der Glieder einer homologen Reihe das Brechungsvermögen der einzelnen Körper nicht um denselben Betrag abnimmt. Die Differenz zwischen den Constanten der an Sauerstoff ärmeren und reicheren Verbindungen wird vielmehr mit steigendem Moleculargewicht immer geringer. Diese Erscheinung zeigt sich in der Benzolreihe ebenso deutlich wie bei den Fettkörpern, bei der Bildung von Säuren, wie von Alkoholen. Die Ursache dieser Abnahme der Differenzen ist natürlich die, dass ein Atom Sauerstoff auf das Brechungsvermögen und auch auf alle anderen Eigenschaften eines Körpers einen um so geringeren Einfluss ausüben muss, je mehr andere Atome vorhanden sind, d. h. je höher das Moleculargewicht der Verbindung. Bei gleichem Moleculargewicht und analogem chemischen Charakter wird der Einfluss der Addition gleicher Gewichtsmengen Sauerstoff derselbe sein. So ist in der That die Differenz des Brechungsvermögens zwischen den beiden Butylaldehyden und ihren entsprechenden Säuren gleich.

Ganz dieselben Beziehungen ergeben sich nun, wenn man die Wärmemengen vergleicht, welche bei der Verbrennung gleicher Gewichtstheile von Körpern analoger Structur, die sich nur in der Zahl der enthaltenen Sauerstoffatome unterscheiden, entwickelt werden, wie sich aus nachstehender Tabelle ersehen lässt.

---

[1] Bei der Önanthsäure wird derselbe sogar noch etwas kleiner als bei dem Önanthol.

Tabelle III.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
	Aldehyd	C_2H_4O	B.	6364[cal.]	2859
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
	Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	2571
1	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	
2	Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	2181
	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	
3	Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	1891
1	Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	F. S.	7430	
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	2615
4	Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	
3	Norm. Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	2332
5	Norm. Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	1407
4	Glycerin	$C_3H_8O_3$	L.	4266	

Wir sehen hier, dass, ebenso wie das Brechungsvermögen auch die Verbrennungswärme der durch Sauerstoffaddition entstandenen Substanz die kleinere ist, und wir finden wie vorher, dass die Differenzen in den homologen Reihen und mit wachsendem Molekulargewicht immer kleiner werden.

§. 3. Wenn durch die Oxydation keine Verbindung mit Sauerstoff, sondern eine Entziehung von Wasserstoff erfolgt, so nimmt das Lichtbrechungsvermögen und auch der Wärmeinhalt gleichfalls ab.

Ich habe bereits früher (6) an einem zahlreichen experimentellen Material nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen der Aldehyde und Ketone stets erheblich kleiner ist, als dasjenige der

[1] Von Favre u. Silbermann aus ihren Messungen an den Fettsäuren durch Interpolation abgeleitet. Jahresber. d. Chem. 1852, p. 21.

[2] Compt. rend. 92, 455.

[3] L. c. 90, 1279.

[4] L. c. 90, 367.

[5] L. c. 91, 297.

[6] Liebig's Annal., Bd. 203, S. 52.

entsprechenden Alkohole und ferner auch gezeigt, dass die Differenzen mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen. Diese Beobachtungen seien der Übersichtlichkeit halber hier ebenfalls angeführt.

Tabelle IV.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0283
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7787	1,3223	0,4139	
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0285
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	0,0260
Aceton	C_3H_6O	0,7920	1,3489	0,4405	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0216
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0217
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0158
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7972	1,3775	0,4735	
Methylhexylcarbinol	$C_8H_{18}O$	0,8193	1,4133	0,5044	0,0099
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	0,8185	1,4047	0,4945	

Andere Körper von verschiedenartiger Constitution, deren empirische Formeln sich auch nur in der Anzahl der Wasserstoffatome unterscheiden, verhalten sich betreffs ihres Brechungsvermögens wie die oben angeführten, was sich aus nachstehenden Beobachtungen ergibt.

Tabelle V.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	1,1072	1,4165	0,3762
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785

		$d\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\frac{20}{4}}$
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,2590	1,4612	0,3663
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	0,8314	1,3722	0,4476
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$	0,9943	1,3953	0,3976
Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	1,0256	1,4073	0,3971

Denselben Effect, welchen die in einer Wasserstoffabspaltung bestehende Oxydation auf das optische Verhalten der Körper ausübt, finden wir, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt, auch in thermischer Beziehung wieder.

Tabelle VI.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	820
	Acetaldehyd	C_2H_4O	B.	6364	
1	Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	764
	Propylaldehyd	C_3H_6O	B.	7241	
1	Isopropylalkohol	C_3H_8O	L.	7971	668
	Aceton	C_3H_6O	F. S.	7303	
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	339
2	Valeral	$C_5H_{10}O$	L.	8620	
3	Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	F. S.	9480	159
1	Önanthol	$C_7H_{14}O$	L.	9321	
4	Äthylglycol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	1064
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
5	Propylglycol	$C_3H_8O_2$	L.	5673	1003
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	

[1] Compt. rend. 90, 1279.

[2] L. c. 92, 455.

[3] Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet; vergl. a. a. O.

[4] L. c. 90, 367.

[5] L. c. 91, 297.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differenz
6	Methylal	$C_3H_8O_2$	B. O.	5709	466
7	Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
8	Pinakon	$C_6H_{14}O_2$	L.	7608	451
8	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	

Auch hier zeigt sich, dass die Differenzen in homologen Reihen mit steigendem Moleculargewichte kleiner werden.

§. 4. Wenn in einer Verbindung der Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt wird, so vermindert sich hierdurch, wie aus dem Vorhergehenden von selbst erfolgt, sowohl das Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme. Es wird jedoch nicht überflüssig sein, die betreffenden Constanten hier zusammenzustellen.

Tabelle VII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	0,1083
Ameisensäure	CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2959	
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,7988	1,3532	0,4422	0,0974
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
Propylalkohol	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667	0,0882
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8099	1,3889	0,4790	0,0752
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9587	1,3871	0,4038	
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	0,0754
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8104	1,3966	0,4893	0,0662
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	

[6] L. c. 92, 769.
[7] L. c. 92, 669.
[8] L. c. 92, 525.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Methylal	$C_3H_8O_2$	0,8604	1,3448	0,4008	0,0544
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,2403	1,4297	0,3464	
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,7887	1,3679	0,4665	0,0776
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	0,9039	1,3516	0,3889	
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	0,7157	1,3437	0,4802	0,0773
Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029	
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	1,0816	1,3798	0,3512	0,0517
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250	0,0561
Propionylchlorid	C_3H_5ClO	1,0646	1,3927	0,3689	

Man bemerkt hier wieder die regelmässige Abnahme der Differenzen des Brechungsvermögens bei Körpern homologer Reihen.

Betreffs der Verbrennungswärme lässt sich aus der nachfolgenden Tabelle dieselbe Erscheinung erkennen.

Tabelle VIII.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.
	Methylalkohol	CH_4O	F. S.	5307 cal.	3785
1	Ameisensäure	CH_2O_2	B.	1522	
	Äthylalkohol	C_2H_6O	F. S.	7184	3679
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	F. S.	3505	
2	Propylalkohol	C_3H_8O	L.	8005	3335
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	F. S.	4670	
2	Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	L.	8604	2957
	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	F. S.	5647	
	Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	F. S.	8959	2580
	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	F. S.	6439	

[1] Aus der von Berthelot (Essai de mécanique chimique, fondée sur la thermochimie, tome I, p. 407) für die Bildung der flüssigen Ameisensäure aus den Elementen (Kohlenstoff als Diamant) angegebenen Wärmeentwicklung berechnet. Vergl. hierzu p. 80 des genannten Werkes.

[2] Compt. rend. 90, 1279.

			Beobachter	Wärmeentwicklung für 1 Grm. Substanz	Differ.
3	Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	F. S.	9240	2083
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	
4	Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	L.	9709	1929
3	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	F. S.	7780	
	Äthal	$C_{16}H_{34}O$	F. S.	10629	1313
	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	F. S.	9316	
5	Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	L.	4569	3900
	Oxalsäure, kryst.	$C_2H_2O_4$	B.	669	
6	Isopropylalkohol	C_3H_8O	L.	7971	2728
7	Athylformiat	$C_3H_6O_2$	B. O.	5243	
	Äthyläther	$C_4H_{10}O$	F. S.	9028	2735
8	Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	L.	6293	
4	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	L.	7157	1360
8	Acetessigester	$C_6H_{10}O_3$	L.	5797	

Hier findet man wieder bei Körpern homologer Zusammensetzung mit wachsendem Moleculargewicht eine regelmässige Abnahme der Differenzen[9].)

[3] Von Favre und Silbermann durch Interpolation ermittelt.

[4] Compt. rend. 92, 525.

[5] L. c. 90, 367.

[6] L. c. 90, 1279.

[7] L. c. 92, 669.

[8] L. c. 91, 329.

[9] Von Favre und Silbermann wurde für Ameisensäure die Verbrennungswärme zu 2091cal. für 1 Grm. gefunden. Zwischen Methylalkohol und Ameisensäure ergäbe sich dann unter Benutzung dieser und für Methylalkohohl der oben angeführten Zahl die Differenz zu 3216cal., also kleiner, als bei den höheren Gliedern der Reihe — was der bis dahin nachgewiesenen Regelmässigkeit, sowohl betreffs des thermischen, als auch der optischen Constanten widerspricht. Ich gewann daher die Überzeugung, dass die zu diesen Vergleichungen zuerst von mir benutzte, von Favre und Silbermann gemessene, Verbrennungswärme der Ameisensäure zu gross sein müsse, was denn auch durch die neueren Beobachtungen von Berthelot bestätigt wird. Man sieht wie bei derartigen Vergleichungen die optischen Constanten auch die thermischen controliren und so etwaige Ungenauigkeiten entdeckt werden können.

§. 5. Das Resultat dieser Betrachtungen über den Einfluss der Oxydation organischer Körper auf ihr thermisches und optisches Verhalten lässt sich nun in folgende Sätze zusammenfassen:

Wenn durch Oxydation einer Substanz eine Vereinigung derselben mit Sauerstoff, oder eine Entziehung von Wasserstoff, oder auch eine Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff erfolgt, so ist sowohl die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Oxydationsproducte, als auch das specifische Brechungsvermögen derselben umso **kleiner**, je weiter die Oxydation fortgeschritten ist. Die Differenzen nehmen bei analoger Constitution der Körper in allen Fällen, sowohl in thermischer, wie in optischer Beziehung, mit wachsendem Moleculargewicht ab.

2. Capitel.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Halogene.

§. 6. Wie im Vorhergehenden erörtert wurde, bewirkt die Ersetzung des Wasserstoffs durch Sauerstoff stets eine Verminderung des specifischen Brechungsvermögens und auch der Verbrennungswärme. Die Substitution des Wasserstoffs in den organischen Verbindungen durch Halogene, ist ein Vorgang, welcher in jeder Beziehung dem Oxydationsprocesse an die Seite zu stellen ist. Wie hier, so wird auch bei der Halogenisation Wärme entwickelt, und zwar um so mehr, je vollständiger die Substitution ist. Es ist nun klar, dass die Verbrennungswärme solcher Substitutionsderivate kleiner sein muss, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Ausgangsproducte, und dass ferner die Verbrennungswärme eines Körpers um so geringer sein wird, je mehr Halogen darin enthalten ist.

Directe Messungen der Verbrennungswärme organischer Halogenverbindungen sind erst in jüngster Zeit ausgeführt worden. Die wenigen, bis jetzt vorliegenden Bestimmungen rühren von Berthelot her und bestätigen, wie zu erwarten war, vollkommen den obigen Satz.

Die beobachtete Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von molecularen Mengen in Grammen beträgt für folgende Substanzen in Gasform, und zwar bei der Verbrennung zu CO_2, H_2O (flüssig) und HCl (Gas), für:

Tabelle IX.

[1]	Methan	CH_4	213500[cal.]
[2]	Methylchlorid	CH_3Cl	156500
[3]	Methylenchlorid	CH_2Cl_2	106800
[4]	Äthan	C_2H_6	389300
[5]	Äthylchlorid	C_2H_5Cl	309500
[3]	Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	267100

Für gleiche Gewichtsmengen (1 Grm.) dieser Körper ergeben sich demgemäss nachstehende Verbrennungswärmen:

Methan	13344[cal.]
Methylchlorid	3099
Methylenchlorid	1256
Äthan	12977
Äthylchlorid	4798
Äthylidenchlorid	2698

Dem thermischen Verhalten der Chlorverbindungen entspricht auch das optische. Das specifische, d. h. das Brechungsvermögen gleicher Gewichtsmengen von Substanzen, welche bei im Übrigen gleicher empirischer Formel sich nur im Chlorgehalt unterscheiden, ist um so kleiner, je mehr Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Zum Beweise dessen führe ich folgende Beobachtungen an:

Tabelle X.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	1,3223	0,4132
Acetylchlorid	C_2H_3OCl	1,1051	1,3775	0,3416
Chloral	C_2HOCl_3	1,5121	1,4414	0,2919

[1] Berthelot, Compt. rend. 90. 1240.
[2] B., loc. cit., 91, 704.
[3] B. & Ogier, loc. cit., 92, 769.
[4] B., loc. cit., 91, 738.
[5] B., loc. cit., 91, 454.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Propionylchlorid	C_3H_5OCl	1,0646	1,3927	0,3689
Butylaldehyd	C_4H_8O	0,8170	1,3737	0,4574
Butyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0277	1,3998	0,3890
Butylchloral	$C_4H_5OCl_3$	1,3956	1,4611	0,3304
Isobutylaldehyd	C_4H_8O	0,7938	1,3626	0,4568
Isobutyrylchlorid	C_4H_7OCl	1,0174	1,3956	0,3888
Essigester	$C_4H_8O_2$	0,9007	1,3629	0,4029
Chloressigester	$C_4H_7O_2Cl$	1,1585	1,4115	0,3552
Dichloressigester	$C_4H_6O_2Cl_2$	1,2821	1,4262	0,3324
Trichloressigester	$C_4H_6O_2Cl_3$	1,3826	1,4373	0,3163
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728
Valerylchlorid	C_5H_9OCl	0,9887	1,4032	0,4078
Äthyl α Chlorpropionat	$C_5H_9O_2Cl$	1,0869	1,4070	0,3745
Äthylbichlorpropionat	$C_5H_8O_2Cl_2$	1,2461	1,4354	0,3494
Äthylbutyrat	$C_6H_{12}O_2$	0,8892	1,3858	0,4339
Äthylchlorbutyrat	$C_6H_{11}O_2Cl$	1,0517	1,4130	0,3927

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Chlor das specifische Gewicht stets sehr bedeutend zunimmt. Auch der Refractionscoëfficient wächst hierbei, jedoch in viel geringerem Grade, so dass das Brechungsvermögen mit steigendem Chlorgehalt immer kleiner wird.

§. 7. Berthelot und Louguinine[1] bestimmten auch die Wärmemengen, welche bei Umsetzung der Verbindungen mit verschiedenem Halogen entwickelt werden. So gaben z. B. die Halogenacetyle bei Einwirkung von Wasser und Bildung von Säure und gasförmigem Halogenwasserstoff folgende Wärmemengen:

Tabelle XI.

	Wärmeentbindung für vorstehende Formel
$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl$	5500$^{cal.}$
$C_2H_3OBr + H_2O = C_2H_4O_2 + HBr$	2900
$C_2H_3OJ + H_2O = C_2H_4O_2 + HJ$	1800

[1] Jahresber. d. Chem. 1875, 88.

Aus diesen Zahlen geht also hervor, dass die Chloride der Säuren bei der Einwirkung von Wasser eine grössere Wärmemenge entbinden, als gleiche Gewichtsmengen der Bromide, und diese wieder eine grössere, als die Jodide. Bei der Zersetzung der Chloride und Bromide anderer Fettsäuren erhielt Louguinine[1] ganz analoge Resultate. Es ist somit zu vermuthen, dass die Chlorverbindungen auch bei der Oxydation mehr Wärme entwickeln, als gleiche Gewichtsmengen der entsprechenden Bromide und diese mehr, als die Jodide. Einige in der jüngsten Zeit von Berthelot[2] ausgeführte Bestimmungen bieten hierfür eine willkommene Bestätigung.

Für moleculare Mengen der nachstehenden Halogenverbindungen in Grammen wurden folgende Verbrennungswärmen gefunden:[3]

Tabelle XII.

Chlormethyl	CH_3Cl	169000cal.
Bromethyl	CH_3Br	180400
Jodmethyl	CH_3J	183300
Chloräthyl	C_2H_5Cl	322000
Bromäthyl	C_2H_5Br	329500

Hieraus ergeben sich für gleiche Gewichte (1 Grm.) dieser Substanzen folgende Wärmeentwicklungen:

---

[1] A. a. O.

[2] Compt. rend., 91, 454 und 704.

[3] und zwar für die Reactionen:

$CH_3Cl\ (Gas) + 3\frac{1}{2}O = CO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O\ (flüss.) + Cl\ (Gas)$
$CH_3Br\ (Gas) + 3\frac{1}{2}O = CO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O\ (flüss.) + Br\ (Gas)$
$CH_3J\ (Gas) + 3\frac{1}{2}O = CO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O\ (flüss.) + J\ (Gas)$
$C_2H_5Cl\ (Gas) + 6\frac{1}{2}O = 2CO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O\ (flüss.) + Cl\ (Gas)$
$C_2H_5Br\ (Gas) + 6\frac{1}{2}O = 2CO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O\ (flüss.) + Br\ (Gas)$

Die Chlorverbindungen bildeten bei der Verbrennung kein freies Chlor, sondern HCl. Die hier für Chlormethyl und Chloraethyl angegebenen Werthe sind daher aus den von Berthelot direct beobachteten: 156.500c. und 309.500c. unter der Annahme des obigen Reactionsverlaufs von mir berechnet worden.

Chlormethyl	3347cal.
Brommethyl	1899
Jodmethyl	1291
Chloräthyl	4992
Bromäthyl	3023

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen nun solche Substitutionsproducte auch in optischer Beziehung. Das specifische Brechungsvermögen der Chlorverbindungen ist grösser, als das der Bromverbindungen und das Brechungsvermögen dieser ist grösser, als dasjenige der jodirten Körper, wie sich aus folgender kleinen Tabelle ergibt:

Tabelle XIII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Propylbromid	C_3H_7Br	1,3520	1,4199	0,3105
Propyljodid	C_3H_7J	1,7427	1,4823	0,2767
Isopropylbromid	C_3H_7Br	1,3097	1,4108	0,3137
Isopropyljodid	C_3H_7J	1,7033	1,4757	0,2793

Es können hier noch einige Halogenverbindungen angeführt werden, welche von Haagen[1] in optischer Beziehung untersucht wurden und durch deren Vergleichung sich dasselbe Resultat wie aus meinen eigenen Beobachtungen ableitet:

Tabelle XIV.

		$d\,\frac{20}{20}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{20}}$
Äthylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	1,2562	1,4318	0,3436
Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	2,1827	1,5160	0,2364

[1] Poggend. Ann. 131, 117.

		$d\,\frac{20}{20}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{20}}$
Bromäthyl	C_2H_5Br	1,4600	1,4095	0,2805
Jodäthyl	C_2H_5J	1,9350	1,4878	0,2517
Bromamyl	$C_5H_{11}Br$	1,2045	1,4272	0,3547
Jodamyl	$C_5H_{11}J$	1,4734	1,4714	0,3199

Man sieht aus diesen beiden Tabellen, dass sowohl die Dichte, als auch der Refractionscoëfficient der Jodverbindungen am grössten, und dass diese Constanten bei den chlorhaltigen Körpern am kleinsten sind. Das specifische Brechungsvermögen dagegen zeigt das umgekehrte Verhältniss, entsprechend der Verbrennungswärme dieser Körper.

§. 8. Als Resultat der Vergleichungen in diesem Capitel ergibt sich also eine vollkommene Übereinstimmung der optischen und der thermischen Eigenschaften auch der halogensubstituirten organischen Verbindungen. Das specifische Brechungsvermögen dieser Körper und ihre specifische Verbrennungswärme, d. h. die lichtbrechende Kraft und die Verbrennungswärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz, ist um so kleiner, je mehr der Wasserstoff durch Halogen ersetzt wird. Diese Werthe sind bei den bromirten Producten kleiner als bei den chlorirten und sie sind am kleinsten bei den Jodverbindungen.

3. Capitel.

Homologe Reihen.

§. 9. Alle Forscher, welche sich mit dem Studium der Fortpflanzung des Lichtes in flüssigen organischen Substanzen beschäftigten, so Berthelot,[1] Schrauf,[2] namentlich aber Gladstone und Dale[3] und Landolt[4] haben übereinstimmend nach-

[1] Ann. Chim. Phys. t. 48, pag. 342.
[2] Poggend. Ann. 119, 461.
[3] Lond. Roy. Soc. Proc. 12, pag. 448; Phil. Mag. 26, 484.
[4] Poggend. Ann. 123, 595.

gewiesen, dass das specifische Brechungsvermögen homologer Körper mit der Zunahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wächst.

„Das specifische Brechungsvermögen" sagt Landolt a. a. O. „vergrössert sich stets mit dem Steigen der Reihe. Die Differenzen für das Increment CH_2 bleiben sich nicht gleich, sondern werden um so kleiner, je mehr die Zahl der C- und H-Atome in den Gliedern wächst."

Ich begnüge mich, hier als Beispiel die aus Landolt's Beobachtungen ermittelten Werthe $\frac{A-1}{d_4^{20}}$ für die Fettsäuren und Akohole anzuführen. Bei Vergleichung der homologen, zusammengesetzten Äther ergeben sich durchaus dieselben Erscheinungen.

Tabelle XV.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	Differenz
Ameisensäure	CH_2O_2	1,2188	1,3606	0,2954	
					0,0494
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,0495	1,3618	0,3448	
					0,0337
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,9946	1,3764	0,3785	
					0,0249
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,9594	1,3870	0,4034	
					0,0197
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,9298	1,3934	0,4231	
					0,0128
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9237	1,4026	0,4359	
					0,0118
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,9160	1,4101	0,4477	
Methylalkohol	CH_4O	0,7953	1,3214	0,4042	
					0,0373
Äthylalkohol	C_2H_6O	0,8000	1,3532	0,4415	
					0,0214
Isopropylalkohol	C_3H_8O	0,8030	1,3717	0,4629	
					0,0156
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	0,8062	1,3858	0,4785	
					0,0102
Gähr. Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8123	1,3971	0,4888	

Ein ganz gleichartiges Verhalten zeigen die Glieder homologer Reihen bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser. Die hierbei entwickelte Wärme für gleiche Gewichtsmengen Substanz ist um so grösser, je höher diese in der Reihe steht; und auch hier werden die Differenzen für das Increment CH_2 immer kleiner.

Für die Fettsäuren liegen folgende, meist von Favre und Silbermann herrührende Zahlen vor:

Tabelle XVI.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
[1] Ameisensäure	CH_2O_2	1522 cal.	
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3505	1983
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	4670	1165
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	5647	977
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	6439	792
[2] Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	7157	718
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	9316	
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	9716	

Für die Alkohole der Fettreihe wurden von Favre und Silbermann und von Louguinine nachstehende Werthe gefunden.

Tabelle XVII.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	Differenz
Methylalkohol	CH_4O	5307 cal.	
Äthylalkohol	C_2H_6O	7184	1877
[3] Isopropylalkohol	C_3H_8O	7971	787
[3] Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	8604	633
Gähr. Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	9018	414
[2] Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$	9709	
Äthal	$C_{16}H_{34}O$	10629	

Eine thermische Vergleichung der homologen zusammengesetzten Äther ergibt ebenfalls bei steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wachsende Wärmeentwicklung und Abnahme der Differenzen dieser Werthe, ganz entsprechend dem Brechungsvermögen.

[1] Berthelot, Mécan. chim. I, p. 407.
[2] Louguinine, Compt. rend. 92, 525.
[3] Louguinine, Compt. rend. 90, 1279.

§. 10. Es stimmen demnach die optischen und die thermischen Erscheinungen in den homologen Reihen ebenfalls vollständig überein. Sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen homologer Verbindungen nimmt mit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt stetig zu, während die Differenzen für das Increment CH_2 bei beiden Constanten mit wachsendem Moleculargewicht abnehmen.

4. Capitel.

Die optischen und thermischen Erscheinungen bei den Isomeren von gleichem Sättigungsgrade.

§. 11. Der Einfluss der chemischen Constitution auf das specifische Brechungsvermögen der Körper von gleicher empirischer Formel ist zuerst eingehender von Landolt (a. a. O.) untersucht worden. Er verglich hauptsächlich die Fettsäuren und die ihnen isomeren Ester, für welche sich folgende Werthe ergaben.

Tabelle XVIII.

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	0,9946	1,3764	0,3785
	Essigsaures Methyl	0,9039	1,3516	0,3889
	Ameisensaures Äthyl	0,9064	1,3504	0,3866
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9594	1,3870	0,4034
	Essigsaures Äthyl	0,9007	1,3629	0,4029
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure	0,9298	1,3934	0,4231
	Buttersaures Methyl	0,8962	1,3788	0,4227
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	0,9237	1,4026	0,4359
	Valeriansaures Methyl	0,8795	1,3842	0,4368
	Buttersaures Äthyl	0,8892	1,3858	0,4339
	Ameisensaures Amyl	0,8802	1,3874	0,4401

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
$C_7H_{14}O_2$	Önanthylsäure	0,9160	1,4101	0,4477
	Valeriansaures Äthyl.	0,8661	1,3866	0,4464
	Essigsaures Amyl....	0,8561	1,3931	0,4592

Man findet hier, dass die Säuren in ihrem specifischen Brechungsvermögen den Estern meist sehr nahe kommen, obgleich Dichte und Refractionscoëfficient erheblich von einander abweichen. Die Unterschiede im Brechungsvermögen sind zum Theil so gering, dass sie durch Beobachtungsfehler vollkommen erklärt werden können, zuweilen scheinen indessen die Differenzen die Beobachtungsfehler zu übersteigen.

Vor Kurzem sind die physikalischen Eigenschaften einer grossen Zahl solcher zusammengesetzter Äther im Laboratorium des Herrn Lothar Meyer untersucht worden. Ich führe im Nachstehenden die von Herrn John H. Long [1] angegebenen Brechungsindices für das Natriumlicht μ_D, nebst der Dichte d und dem hieraus berechneten Brechungsvermögen $\frac{\mu_D - 1}{d}$ an. Die Werthe beziehen sich auf die Temperatur 20° C.

Tabelle XIX.

		d	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$
$C_4H_8O_2$	Propylformiat	0,8962	1,3775	0,4212
	Methylpropionat	0,9246	1,3776	0,4084
$C_5H_{10}O_2$	Isobutylformiat.....	0,8657	1,3874	0,4475
	Äthylpropionat.....	0,8904	1,3842	0,4315
	Methylisobutyrat	0,8893	1,3840	0,4318
$C_6H_{12}O_2$	Propylpropionat.....	0,8828	1,3935	0,4457
	Äthylisobutyrat	0,8697	1,3880	0,4461
$C_7H_{14}O_2$	Isobutylpropionat....	0,8694	1,3975	0,4572
	Propylisobutyrat.....	0,8738	1,3959	0,4531

[1] American Journ. of Science, 21. 279.

		d	μ_D	$\frac{\mu_D - 1}{d}$
$C_8H_{16}O_2$	Amylpropionat	0,8703	1,4065	0,4671
	Isobutylbutyrat	0,8627	1,4045	0,4689
	Propylvalerat	0,8634	1,4036	0,4675
	Isobutylisobutyrat	0,8575	1,3999	0,4664
$C_9H_{18}O_2$	Amylbutyrat	0,8646	1,4110	0,4754
	Amylisobutyrat	0,8580	1,4076	0,4751
	Isobutylvalerat	0,8558	1,4063	0,4748

Aus dieser Tabelle ergibt sich ebenfalls, dass die isomeren Ester meist ein nahezu gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen. Nur in den zwei ersten Paaren dieser Substanzen bemerkt man einen erheblichen Unterschied. Ich bin indessen geneigt, diese Differenzen der unvollkommenen Reinheit der Ameisensäure Äther zuzuschreiben, welche sich durch ihre besonders leichte Zersetzlichkeit auszeichnen.

Wenn daher auch eine vollständige Übereinstimmung der Säuren und der ihnen isomeren Ester betreffs des specifischen Brechungsvermögen nicht stattzufinden scheint, so kann hier doch, wie sich aus den vorstehenden Tabellen ergibt, der Einfluss der Atomgruppirung, wenn ein solcher überhaupt vorhanden ist, jedenfalls nur ein sehr geringer sein.

Vergleichen wir nun die Säuren mit den ihnen isomeren Estern in thermischer Beziehung. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen von Favre und Silbermann nebst einigen neueren von Berthelot und Ogier und von Louguinine, zusammengestellt.

Tabelle XX.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	für 1 Mol.
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	3505	210300
	Methylformiat	3863	231800 [1]

[1] Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

		Wärmeentwicklung für 1 Grm.	für 1 Mol.	
$C_7H_{14}O_2$	Önanthsäure	7430	965900	[1]
	Äthylvalerat	7835	1018550	
	Amylacetat	7971	1036230	
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	4670	345580	
	Äthylformiat	5243	388000	[2]
	Methylacetat	5342	395308	
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	5647	496936	
	Äthylacetat	6293	553758	[3]
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure	6439	656778	
	Methylbutyrat	6798	693447	
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	7157	830209	[4]
	Äthylbutyrat	7091	822556	
	Methylvalerat	7376	855616	

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass die Verbrennungswärme der Säuren derjenigen ihrer isomeren Ester nicht gleich ist, sondern dass die Ersteren erheblich geringere Wärmemengen entbinden. Eine Ausnahme scheint das Äthylbutyrat zu machen, dessen Verbrennungswärme um circa ein Percent kleiner ist, als die der isomeren Capronsäure. Vielleicht ist die Ursache dieser Anomalie in einer mangelhaften Genauigkeit der Beobachtungen, respective Unreinheit der Substanzen, zu suchen. Soweit man aus diesen wenigen Messungen urtheilen kann, scheint es, als ob die Verbrennungswärmen der isomeren Ester sich nicht erheblich von einander unterscheiden. So ist der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Äthylformiats und Methylacetats ein viel kleinerer, als die Differenz zwischen diesen Werthen und demjenigen der isomeren Propionsäure. Ebenso entwickeln Äthylvalerat und Amylacetat sehr ähnliche Wärmemengen.

Es scheint daraus hervorzugehen, dass, je verschiedener der chemische Charakter der Isomeren ist, desto verschiedener auch ihre Wärmewirkungen sind. Bei der hier besprochenen Art von

[1] Von Favre u. Silbermann durch Interpolation abgeleitet.

[2] Berthelot und Ogier, Compt. rend. 92, 669.

[3] Louguinine. loc. cit. 91, 329.

[4] Derselbe a. a. O. 92, 525.

Isomerie würde, den vorstehenden Beobachtungen zufolge, der Einfluss der verschiedenen Atomgruppirung auf die thermischen Verhältnisse, ein grösserer sein, als in optischer Beziehung.

Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist indessen zu dürftig und ausserdem bietet die genaue Ermittlung der thermischen Constanten der Ester, wegen der Unbeständigkeit dieser Substanzen, dieselben Schwierigkeiten, welche auch der genauen Feststellung ihres Lichtbrechungsvermögens entgegenstehen, so dass der Einfluss der Atomgruppirung der Körper auf ihre Verbrennungswärme aus den angeführten Beobachtungen nicht mit genügender Sicherheit zu erkennen ist.

§. 12. Die Frage, ob gleiche empirische Zusammensetzung auch gleiches Brechungsvermögen bedinge, ist in den früheren Theilen dieser Arbeit an der Hand eines zuverlässigeren und so reichhaltigen Beobachtungsmateriales untersucht worden, wie ein solches bis dahin noch nicht zur Verfügung gestanden hatte. Dasselbe umfasst Körper der verschiedenartigsten Classen und die eben erwähnte Frage ist wohl damit endgiltig zum Abschluss gebracht worden. Ich habe dort nachgewiesen, dass das Brechungsvermögen von Körpern derselben Molecularformel gleich oder nahezu gleich ist, wenn die Isomerie nur auf einer verschiedenen Gruppirung der Atome beruht, ihr Verbindungsvermögen aber in gleicher Weise befriedigt wird. Dagegen ist das Brechungsvermögen solcher Isomeren wesentlich verschieden, welche sich betreffs Beanspruchung der Verwandtschaftkraft ihrer Atome ungleichartig verhalten. Auf diesen letzteren Fall komme ich weiter unten zurück, hier soll zunächst das physikalische Verhalten von Isomeren gleichen Sättigungsgrades erörtert werden.

In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungsergebnisse für die isomeren Körper der Fettreihe zusammengestellt.

Tabelle XIX.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
$C_2H_4Cl_2$	Äthylenchlorid	1,2521	1,4315	0,3446	34,12
	Äthylidenchlorid	1.1743	1,4045	0,3445	34,10

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
C_3H_8O	Propylalkohol	0,8044	1,3754	0,4667	28,00
	Isopropylalkohol	0,7887	1,3679	0,4665	27,99
C_3H_6O	Propylaldehyd	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
	Aceton	0,7920	1,3489	0,4405	25,55
C_3H_7Br	Propylbromid	1,3520	1,4199	0,3105	38,20
	Isopropylbromid	1,3097	1,4108	0,3137	38,58
C_3H_7J	Propyljodid	1,7427	1,4823	0,2767	47,05
	Isopropyljodid	1,7033	1,4757	0,2793	47,48
$C_4H_{10}O$	Norm. Butylalkohol	0,8099	1,3889	0,4790	35,45
	Isobutylalkohol	0,8062	1,3858	0,4785	35,41
	Trimethylcarbinol	0,7864	1,3776	0,4802	35,53
C_4H_8O	Butylaldehyd	0,8170	1,3737	0,4574	32,93
	Isobutylaldehyd	0,7938	1,3626	0,4568	32,89
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9587	1,3871	0,4038	35,54
	Isobuttersäure	0,9490	1,3826	0,4031	35,48
C_4H_7OCl	Butyrylchlorid	1,0277	1,3998	0,3890	41,43
	Isobutyrylchlorid	1,0174	1,3956	0,3888	41,41
C_4H_9J	Norm. Butyljodid	1,6166	1,4786	0,2960	54,47
	Isobutyljodid	1,6056	1,4748	0,2957	54,41

Wie sich aus der vorstehenden Tabelle ergibt, besitzen die isomeren Alkohole, ebenso die isomeren Säuren, Aldehyde, Chloride, Bromide etc. meist nahezu ganz gleiches specifisches und moleculeres Brechungsvermögen; die vorkommenden Differenzen sind so gering, dass sie durch die unvermeidlichen Versuchsfehler vollkommen erklärt werden können.

In thermischer Beziehung lagen bis vor Kurzem, abgesehen von den wenigen oben angeführten Messungen der Verbrennungswärme isomerer Ester, noch keine Untersuchungen betreffs der Isomerie innerhalb ein und derselben Classe von Körpern vor. Herr Berthelot hat zwar schon vor mehreren Jahren die Ansicht

ausgesprochen, dass isomere Körper von gleicher chemischer Function bei ihrer Entstehung und bei der Bildung von Abkömmlingen nahezu gleiche Wärmemengen entbinden, allein der experimentelle Nachweis hiefür ist erst in der jüngsten Zeit beigebracht worden.

Hauptsächlich sind es die Arbeiten von Louguinine, durch welche nachgewiesen wurde, dass isomere Körper derselben Classe der Fettreihe gleiche oder nahezu gleiche Wärmemengen bei der Verbrennung entwickeln.

So fand Louguinine [1] die Verbrennungswärme von einem Molekül Normalpropylalkohol in Grammen zu 480313^{cal}; während die gleiche Gewichtsmenge Isopropylalkohol 478254^{cal} entwickelt. Diese beiden Werthe unterscheiden sich von einander kaum um ein halb Percent und sind daher als identisch zu betrachten. Derselbe Forscher bestimmte die Verbrennungswärme von Isobutylalkohol [2] und Trimethylcarbinol [3] und fand für moleculare Mengen 636707^{cal}, respective 632818^{cal}, also ebenfalls eine Übereinstimmung bis auf circa zweidrittel Percent.[4] Die Verbrennungswärme des gewöhnlichen Gährungsamylalkohols, 793623^{cal} unterscheidet sich von derjenigen des Dimethyläthylcarbinols, 788543^{cal} um kaum 0·7 Percent.[5] Ebenso wie die isomeren einatomigen, so entwickeln auch die zweiatomigen Alkohole gleicher Molecularformel annähernd gleiche Wärmemengen. So wurde für Normal-Propylglycol 431171^{cal}, für Iso propylglycol 436240^{cal} gefunden.[6] Die Differenz beträgt circa ein Percent, übersteigt also kaum die gewöhnlichen Beobachtungsfehler. Für das Methylal, welches den Propylglycolen isomer und ebenfalls ein gesättigter Körper ist, wurde, trotzdem diese Substanz einer andern Classe angehört, von Berthelot und Ogier[7] ein Werth gefunden, welcher sich demjenigen der Glycole voll-

---

[1] Compt. rend., 90, 1279.

[2] Loc. cit.

[3] Compt. rend., 92, 525.

[4] Aus Favre und Silbermann's Untersuchungen ergibt sich für Butylalkohol durch Interpolation der Werth 633440^{cal}.

[5] Louguinine, Compt. rend., 90, 1279.

[6] Derselbe a. a. O., 91, 297.

[7] Loc. cit. 92, 769.

kommen anschliesst, nämlich 433900^{cal}. Ebenso besitzen Aceton und Propylaldehyd fast ganz gleiche Verbrennungswärme. Für ersteren Körper wurde von Favre und Silbermann gefunden 423574^{cal}, für Propylaldehyd von Berthelot [1] 419400^{cal}. Der Unterschied beträgt weniger als ein Percent.

In der nachstehenden Tabelle sind die hier angeführten Werthe, nebst denjenigen für 1 Gr. Substanz übersichtlicher zusammengestellt.

Tabelle XXII.

		Wärmeentwicklung.	
		für 1 Gr.	für 1 Mol.
C_3H_8O	Propylalkohol	8005$^{cal.}$	480313$^{cal.}$
	Isopropylalkohol	7971	478254
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	8604	636707
	Trimethylcarbinol	8552	632818
$C_5H_{12}O$	Gähr. Amylalkohol	9018	793623
	Dimethyläthylcarbinol	8961	788543
C_3H_6O	Aceton	7303	423574
	Propylaldehyd	7231	419400
$C_3H_8O_2$	Propylglycol	5673	431171
	Isopropylglycol	5740	436240
	Methylal	5709	433900

§. 13. Aus diesem, allerdings noch wenig zahlreichen Beobachtungsmaterial geht doch schon deutlich genug hervor, dass das thermische Verhalten isomerer Körper gleichen Sättigungsgrades dem optischen analog ist. Ebenso wie das Brechungsvermögen isomerer Alkohole, Aldehyde und isomerer Körper anderer Classen der Fettreihe identisch ist, so entwickeln dieselben auch bei der Verbrennung gleiche, oder nahezu gleiche Wärmemengen.

[1] Compt. rend., 83, 415.

5. Capitel.

Polymere Verbindungen

§. 14. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass der Process der Vereinigung mehrerer Molekel eines Körpers zu einer neuen Substanz von höherem Moleculargewicht immer mit einer bedeutenden Wärmeentwicklung verbunden ist. Berthelot und ferner Troost und Hautefeuille bestimmten die Wärmemengen, welche bei einigen solcher Polymerisationsvorgänge entwickelt werden und fanden folgende Werthe:[1]

Tabelle XXIII.

Diamylen .	B.	$2\,C_5H_{10}$	flüss.	$C_{10}H_{20}$	flüss.	11800cal.
Benzol ...	B.	$3\,C_2H_2$	gas.	C_6H_6	gas.	180000
Unlösliches Chloral..	B.	$n\,C_2HCl_3O$	flüss.	$n(C_2HCl_3O)$	fest	$n\times$ 8900
Cyanursäure	T.H.	$3\,CHNO$	„	$C_3H_3N_3O_3$	„	43200
Cyamelid ..	T.H.	$n\,CHNO$	„	$n(CHNO)$	„	$n\times$ 17600

Die Verbrennungswärme der Polymerisationsproducte muss demnach kleiner sein, als diejenige gleicher Gewichtsmengen der Muttersubstanzen. In der That wurde bereits von Favre und Silbermann beobachtet, dass gleiche Gewichtsmengen polymerer Verbindungen bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, und dass die Verbrennungswärme mit wachsendem Moleculargewicht stets abnimmt. So ergab sich die von 1 Gr. der nachstehenden Körper entwickelte Wärmemenge, wie folgt:

Tabelle XXIV.

C_3H_6O	Aceton	7303cal.
$C_6H_{12}O_2$	Äthylbutyrat	7091
C_5H_{10}	Amylen	11491
$C_{10}H_{20}$	Diamylen	11303
$C_{16}H_{32}$	Ceten	11055
$C_{20}H_{40}$	Tetramylen	10928

[1] Berthelot, Essai de mécanique chimique, I., pag. 411.

Ganz gleichartig verhalten sich nun die polymeren Körper auch in optischer Beziehung.

Von Landolt[1] wurde bereits nachgewiesen, dass während bei Verdopplung des Moleculargewichtes, Brechungsindex und Dichte der Körper wachsen, das specifische Brechungsvermögen dagegen stets eine Verminderung erleidet. Dies ergab sich aus folgenden Beobachtungen:

Tabelle XXV.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	0,9594	1,3870	0,4034
C_3H_6O	Aceton	0,7920	1,3489	0,4405
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure	0,9237	1,4026	0,4359
$C_5H_{10}O$	Valeral	0,7984	1,3775	0,4728
$C_{10}H_{20}O_2$	Valeriansaures Amyl	0,8568	1,4009	0,4679

Diese Erscheinung fand ich durch eine grössere Anzahl eigener Beobachtungen bestätigt, von denen indessen nur eine, welche ein näheres Interesse verdient, angeführt werden mag. Der Paraldehyd besitzt nämlich ebenfalls grössere Dichte und Refractionsindex, aber kleineres Brechungsvermögen, als der Acetaldehyd, aus welchem er durch Polymerisation entstanden ist.

Tabelle XXVI.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
C_2H_4O	Aldehyd	0,7799	1,3223	0,4132
$C_6H_{12}O_3$	Paraldehyd	0,9943	1,3953	0,3976

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass das optische und das thermische Verhalten der polymeren Verbindungen ebenfalls vollkommen übereinstimmt. Das Diamylen ist in optischer und der Paraldehyd in thermischer Beziehung noch nicht untersucht. Aber man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass das Brechungsvermögen des Diamylens kleiner ist, als dasjenige des Amylens

[1] Poggend. Annal. 123, 595

und die Verbrennungswärme des Paraldehyds geringer als die einer gleichen Gewichtsmenge Acetaldehyd.

§. 15. Die hier angeführten Thatsachen ergeben, dass durch die Polymerisation sowohl das Lichtbrechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme gleicher Gewichtsmengen der Körper vermindert wird, und dass beide Constanten um so stärker abnehmen, je höher das Moleculargewicht der neu entstehenden Verbindung ist.

6. Capitel.

Das Verhalten der Isomeren ungleichen Sättigungsgrades.

§. 16. In §. 3 ist gezeigt worden, dass wenn einem Alkohol zwei Wasserstoffatome entzogen werden, so dass derselbe in Aldehyd oder Keton umgewandelt wird, sowohl das specifische Brechungsvermögen, als auch die Verbrennungswärme der Producte erheblich sinken.

Betreffs des Brechungsvermögens habe ich in den früheren Theilen dieser Untersuchungen nachgewiesen, dass ganz andere Erscheinungen auftreten, wenn einer Substanz ein oder mehrere Wasserstoffatompaare in der Weise entzogen werden, dass hierdurch doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome entstehen. In diesem Falle nimmt das specifische Brechungsvermögen nicht ab, sondern es nimmt in den meisten Fällen sogar noch etwas zu, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle XXVII.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$
Propylaldehyd ...	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382
Acroleïn	C_3H_4O	0,8410	1,3801	0,4520
Propylalkohol ...	C_3H_8O	0,8044	1,3754	0,4667
Allylalkohol	C_3H_6O	0,8540	1,3988	0,4670
Propylchlorid ...	C_3H_7Cl	0,8898	1,3781	0,4250
Allylchlorid	C_3H_5Cl	0,9379	1,4001	0,4266
Isobuttersäure ..	$C_4H_8O_2$	0,9490	1,3826	0,4031
Methacrylsäure...	$C_4H_6O_2$	1,0153	1,4140	0,4078

		$d\,\frac{20}{4}$	A	$\frac{A-1}{d\,\frac{20}{4}}$
Propylacetat.....	$C_5H_{10}O_2$	0,8856	1,3743	0,4226
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	0,9276	1,3915	0,4221
Propyläthyläther .	$C_5H_{12}O$	0,7386	1,3598	0,4871
Allyläthyläther...	$C_5H_{10}O$	0,7651	1,3755	0,4907
Amylen	C_5H_{10}	0,6476	1,3635	0,5613
Valerylen	C_5H_8	0,6786	1,3857	0,5683
Hexan	C_6H_{14}	0,6603	1,3654	0,5534
Diallyl	C_6H_{10}	0,6880	1,3859	0,5609

Ein Körper, in welchem mehrfache Anziehungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, wird demnach ein grösseres Brechungsvermögen besitzen, als Isomere, in denen derartige Bindungen fehlen. Dass dies in der That der Fall ist, habe ich in den vorhergehenden Theilen dieser Untersuchungen ausführlich nachgewiesen und gezeigt, dass die Molecularrefraction und demgemäss auch das specifische Brechungsvermögen der Körper, in welchen Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten sind, ausnahmslos grösser ist, als sich aus ihrer Elementarzusammensetzung ableitet, während bei denjenigen Substanzen, welchen solche Doppelbindungen fehlen, die beobachtete und die berechnete Molecularrefraction zusammenfallen.

Im zweiten Theil dieser Arbeit[1] ist ferner dargethan worden, dass auch die doppelte Anziehung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff die Atomrefraction dieser Elemente erhöht, und demnach auch das Vorhandensein der Gruppe C=O eine Vermehrung des Brechungsvermögens der Körper bewirkt.

Ich habe indessen nachgewiesen, dass der optische Einfluss dieser zweifachen Anziehung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ein viel kleinerer ist, als derjenige der Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, und dass desshalb bei einer Wasserstoffentziehung, welche eine doppelte Bindung von Sauerstoff zur Folge hat, das specifische und moleculare Brechungsvermögen vermindert wird, während es nicht abnimmt, wenn durch die Wasserstoffabspaltung eine Doppelbindung von Kohlenstoffatomen

[1] Liebig's Annal. Bd. 203, S. 35 u. f.

erfolgt. Aus diesem Grunde eben besitzen die Aldehyde und Ketone ein erheblich geringeres Brechungsvermögen, als die ihnen isomeren Körper, welche Doppelbindungen der Kohlenstoffatome enthalten. So sind z. B. diese Constanten bei Propylaldehyd und Valeral viel kleiner, als bei den Isomeren Allylalkohol und Allyläthyläther, wie folgende kleine Tabelle zeigt:

Tabelle XXVIII.

		d_4^{20}	A	$\frac{A-1}{d_4^{20}}$	$\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$
Propylaldehyd . . .	C_3H_6O	0,8066	1,3534	0,4382	25,42
Allylalkohol		0,8540	1,3988	0,4670	27,09
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,7984	1,3775	0,4728	40,66
Allyläthyläther . .		0,7651	1,3755	0,4907	41,91

§. 17. Wenn nun, wie die Erfahrung lehrt, die Molecularrefraction von Substanzen, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthalten als der Sättigungscapacität der vorhandenen mehrwerthigen Elemente entspricht, nur in ganz bestimmten Fällen um 2 Einheiten grösser ist, als sich aus ihrer empirischen Formel ergibt, so ist das Eintreten dieses Umstandes nicht unabhängig von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers. Dieser Refractionsüberschuss ist nicht einfach in dem Mindergehalt an Wasserstoff an sich, sondern in der doppelten Verkettung der Kohlenstoffatome begründet. — Denn andernfalls müsste die Molecularrefraction der Aldehyde und Ketone ebenfalls um zwei Einheiten grösser sein, als die Rechnung nach der Elementarzusammensetzung erwarten lässt, da auch diese Körper um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als die correspondirenden Gesättigten — die Alkohole der Fettreihe.

Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung geht auch aus dem Verhalten des Benzols und seiner Derivate deutlich hervor.

Der dem Benzol entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff, das Hexan, besitzt, wie der Versuch ergab,[1] eine normale Molecularrefraction. Dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Hexylen kommt dagegen, wenn R das theoretische Refractions-

[1] I. Theil dieser Untersuchungen, a. a. O.

äquivalent bezeichnet, der Werth $R+2$ zu[1]. Das Diallyl, in welchem vier Wasserstoffatome weniger als im Hexan vorkommen, zeigt, wie durch das Experiment nachgewiesen wurde, die Molecularrefraction $R+4$. Das Benzol enthält 8 Wasserstoffatome weniger als das Hexan. Wenn nun die Wasserstoffentziehung an sich das moleculare Brechungsvermögen erhöhte, so wäre zu erwarten, dass diese Constante bei dem Benzol $R+8$ betragen würde. Denn man hat:

		Molecularrefraction:
Hexan	C_6H_{14}	Normal
Hexylen	$C_6H_{14}-2\,H$	„ $+2$
Diallyl	$C_6H_{14}-4\,H$	„ $+4$
Benzol	$C_6H_{14}-8\,H$	„ $+8$.

Nun ist aber die Molecularrefraction des Benzols und seiner Abkömmlinge nicht um 8, sondern nur um 6 Einheiten grösser als die normale. Es geht hieraus klar hervor, dass nicht der Mindergehalt an Wasserstoff an sich die Ursache des grösseren Brechungsvermögens gewisser ungesättiger Körper sein kann, sondern, dass dasselbe durch eine bestimmte Atomgruppirung bedingt wird.

Da wir aber Grund haben, im Benzol und seinen Abkömmlingen drei doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome anzunehmen, welche, nach dem oben Erwähnten, die Molecularrefraction dieser Substanzen um 6 Einheiten erhöhen müssten, und da dies in der That der Refractionsüberschuss der Benzolverbindungen ist, so erscheint die Annahme, dass eine Wasserstoffentziehung, welche keine mehrfache Bindung benachbarter Atome erzeugt, auch das Brechungsvermögen nicht erhöht, als eine nothwendige Folgerung aus den Thatsachen.

---

[1] Dieser Werth ist für das Hexylen bisher noch nicht experimentell bestimmt worden, er kann aber nach der Analogie bei andern ungesättigten Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten als zweifellos richtig hingestellt werden. Denn es wurde z. B. gefunden für

		Molecularrefraction:
Amylen	$C_5H_{12}-2\,H$	Normal $+2$
Valerylen	$C_5H_{12}-4\,H$	„ $+4$.

§. 18. Wir haben bis dahin eine vollkommene Übereinstimmung des optischen und thermischen Verhaltens der Körper constatirt. In manchen Fällen scheint der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Verbrennungswärme ein grösserer zu sein, als auf das Lichtbrechungsvermögen, nämlich im Falle der Isomerie von Säuren und Estern, aber niemals sind die optischen und die thermischen Äusserungen entgegengesetzt.

Wenn nun Newton zwei Jahrhunderte früher die Ansicht aussprechen konnte, dass der Diamant, da er ein so bedeutendes Brechungsvermögen besitze, ein brennbarer Körper sein müsse, weil alle Substanzen, welche ein grosses Lichtbrechungsvermögen zeigen, auch brennbar sind, so können wir heute, da unsere optischen Kenntnisse sich mehr entwickelt haben, auch in thermischer Hinsicht weitere Schlüsse ziehen. — Jetzt, da der Einfluss der doppelten Bindung der Atome auf das Verhalten der Körper constatirt und als Ursache des mächtigen Lichtbrechungsvermögens der aromatischen Verbindungen, der Harze und ätherischen Öle, das Vorhandensein von mehrfachen Kohlenstoffbindungen in diesen Substanzen erkannt ist, jetzt können wir mit Recht folgern, dass auch die Verbrennungswärme derselben durch die doppelte Bindung der Atome vermehrt werde, dass demnach die Verbrennungswärme von Substanzen, in welchen solche Bindungen vorkommen, grösser ist, als die von Isomeren, in denen Doppelbindungen fehlen. Ebenso ist zu erwarten, dass von solchen isomeren Körpern, welche sich von einander darin unterscheiden, dass in den Einen doppelte Anziehungen zwischen Kohlenstoffatomen, in den Andern aber zwischen Sauerstoff- und und Kohlenstoffatomen enthalten sind, die Verbrennungswärme der Ersteren die grössere sein wird, wie dies betreffs des Lichtbrechungsvermögens der Fall ist.

§. 19. Die Richtigkeit der Schlusstolgerungen betreffs des Einflusses der mehrfachen Atomverkettung auf die Verbrennungswärme der Substanzen, welche Schlüsse wir auf die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation des thermischen und optischen Verhaltens der flüssigen Kohlenstoffverbindungen gründeten, wird nun durch eine Anzahl in neuester Zeit von Herrn Louguinine publicirter Beobachtungen auf das Vollkommenste bestätigt.

Herr Louguinine wies zunächst nach, dass der Allylalkohol und seine Homologen eine erheblich grössere Verbrennungswärme liefern, als die isomeren Aldehyde oder Ketone — ein Resultat, welches, dem optischen Verhalten dieser Körper entsprechend, mit Sicherheit vorauszusehen war.

Die Verbrennungswärme des Allylalkohols selbst ergab sich [1] für eine Molekel in Grammen zu 442650 cal. Das isomere Aceton, dessen Wärmeentwicklung von Favre und Silbermann gemessen wurde, liefert dagegen nur 423574 cal., also eine um circa 5% kleinere Wärmemenge.

Das Äthylvinylcarbinol,

$$C_5H_{10}O = \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\} CH.OH,$$

besitzt [2] die moleculare Verbrennungswärme 753214 cal. und für eine Molekel des isomeren Valeraldehyds fand Herr Louguinine 742157.

Derselbe Forscher bestimmte auch die Verbrennungswärme des Önanthols. [3] Es ergab sich für die Molecularformel der Werth 1062596 cal. Die Verbrennungswärme eines isomeren ungesättigten Alkohols $C_7H_{14}O$ wurde nicht gemessen. Durch Interpolation ergibt sich aber aus der von Louguinine ermittelten Verbrennungswärme von Allylalkohol und dreier homologen Alkohole für einen solchen von der Formel $C_7H_{14}O$ der Werth 1072562 cal. [4] also ebenfalls eine grössere Zahl als für den isomeren Aldehyd, das Önanthol.

In der folgenden Tabelle sind die hier erwähnten Zahlen mit den entsprechenden Differenzen der Verbrennungswärme übersichtlicher zusammengestellt.

---

[1] Compt. rend. 91, p. 297.
[2] Loc. cit.
[3] Ebend. 90, p. 1279.
[4] A. a. O. 92, p. 455.

Tabelle XXIX.

		Verbrennungswärme f. 1 Mol.	Differenz
C_3H_6O	Aceton	423574cal.	19076cal.
	Allylalkohol	442650	
$C_5H_{10}O$	Valeral	742157	11057
	Äthylvinylcarbinol	753214	
$C_7H_{14}O$	Önanthol	1062596	9966
	Homologer Allylalkohol?	1072562	

Es geht aus diesen Thatsachen unzweifelhaft hervor, dass Körper, in welchen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten sind, eine grössere Verbrennungswärme besitzen, als isomere Substanzen, in denen diese Bindungen fehlen und statt dessen die Gruppe C = O vorhanden ist, ganz conform dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihres Lichtbrechungsvermögens. Wie man bemerkt, wird indessen die Differenz der Verbrennungswärmen um so geringer, je grösser die Moleculargewichte sind. Während die Verbrennungswärme des Allylalkohols, C_3H_6O, um fast 5 % grösser ist, als diejenige des isomeren Acetons, beträgt der Unterschied zwischen den entsprechenden Werthen von Äthylvinylcarbinol, $C_5H_{10}O$, und Valeral circa 1,5 % und die Verbrennungswärme des Alkohols $C_7H_{14}O$ wird nur noch um ungefähr 1 % grösser sein, als die des isomeren Önanthols. — Es ist das ganz natürlich, da der Einfluss der Doppelbindung eines Kohlenstoffatompaares auf die Verbrennungswärme, wie auf alle andern Constanten, um so kleiner sein muss, je mehr Atome überhaupt in der Verbindung enthalten sind, d. h. je grösser das Moleculargewicht und damit die Verbrennungswärme ist. In der That findet dieselbe Erscheinung auch in optischer Beziehung statt. Die Molecularrefraction

$$\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$$

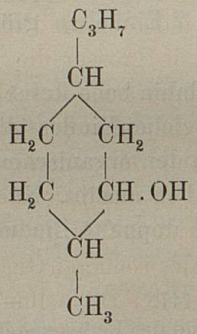
des Allylalkohols, C_3H_6O, welche zu 27,09 gefunden wurde, ist um circa 7 % grösser, als die des isomeren Propylaldehyds,

25,42, während der entsprechende Werth für Allyläthyläther $C_5H_{10}O$, 41,91, nur um etwa 3 % grösser ist, als derjenige des Valerals, 40,66.

§. 20. Einen sehr interessanten Fall von Isomerie bieten zwei, ebenfalls in thermischer Beziehung von Herrn Louguinine untersuchte Substanzen [1] von der Formel $C_{10}H_{20}O$, das Allyldipropylcarbinol

$$\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_3H_7)_2 \end{matrix} \diagdown\!\diagup C.OH$$

und das Menthol. Eine Molekel des erstgenannten Körpers in Grammen liefert bei der Verbrennung 1544993 cal., die gleiche Gewichtsmenge Menthol dagegen nur 1509160 cal., also um 35833 cal. weniger [2]. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dem Borneocampher in seinem chemischen Verhalten sehr nahe stehend, lässt sich das Menthol als ein Reductionsproduct dieser Verbindung auffassen, und es dürfte ihm vielleicht folgende Formel zukommen:



in der also keine doppelten Bindungen vorhanden sind. Diese Anschauung wird dadurch bestätigt, dass das Allyldipropyl-

[1] Compt. rend. 92, p. 455.

[2] Das Menthol wurde im festen Zustande der Verbrennung unterworfen. Zu einer strengen Vergleichung der Verbrennungswärme dieses Körpers mit derjenigen des flüssigen Allyldipropylcarbinols wäre die Kenntniss der Schmelzwärme des Menthols erforderlich, welche leider noch nicht bestimmt ist. Da indessen voraussichtlich diese Schmelzwärme den Werth 35833 cal. längst nicht erreichen wird, so kann man mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch das flüssige Menthol eine geringere Verbrennungswärme als das Allyldipropylcarbinol besitzt.

carbinol, welches eine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen enthält, eine höhere Verbrennungswärme liefert, als das isomere Menthol, in dem nach der obigen Formel statt einer doppelten, eine einfache Bindung vorkommt, welche die ringförmige Gruppirung der Atome bewirkt.

Das optische Verhalten der aromatischen Körper, lehrt, dass wenn einem Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen keine doppelte, sondern eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome entspricht, das Brechungsvermögen hierdurch nicht erhöht wird. Es lässt sich daher mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussehen, dass die Molekularfraction des Menthols — wenn ihm die oben angenommene Structur zukommt — kleiner sein wird, wie die des erwähnten Isomeren, wodurch jene Constitutionsformel, wie in thermischer, so auch in optischer Beziehung, eine Bestätigung finden würde. — In der That führt Gladstone[1] den Menthacampher (Menthol) unter denjenigen Substanzen an, welche eine normale Molecurlarrefraction besitzen, während das Allyldipropylcarbinol, welches eine Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, voraussichtlich eine um circa 2 Einheiten grössere Molecularrefraction zeigen wird.[2]

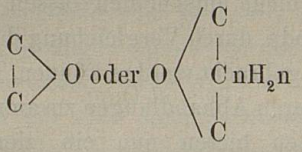
§. 21. Es sind bis dahin noch keine Versuche vorhanden, die uns belehren könnten, welchen Einfluss die verschiedene Bindungsweise des Sauerstoffs in den organischen Substanzen auf die Verbrennungswärme derselben ausübt. Nach den Darlegungen des §. 19 folgt nur, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffs an ein

---

[1] Chem. Soc. Jour. 8, 147.

[2] Aus dem mir während der Ferien zugehenden Hefte 13 der „Chemischen Berichte“ vom 25. Juli a. c., S. 1697, ersehe ich, dass meine hier geäusserten Ansichten durch die Untersuchungen des Herrn J. Kannonikoff auf das Vollkommenste bestätigt werden. Derselbe findet die Molecularrefraction $P\left(\frac{A-1}{d}\right)$ des Allyldipropylcarbinols zu 79, 64, für den Menthacampher dagegen 77, 6, während die Rechnung aus der empirischen Formel dieser Körper den Werth 77·1 ergibt. Das Menthol, welches also eine normale Molecularrefraction zeigt, enthält demgemäss keine Doppelbindung, während das Allyldipropylcarbinol, da seine Molecularrefraction um circa 2 Einheiten grösser ist, als sich aus der empirischen Formel ergibt, eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome enthält, was auch aus der Bildungsweise dieses Körpers hervorgeht.

Kohlenstoffatom die Verbrennungswärme der Körper nicht in dem Masse erhöhen kann, als die Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, was dem optischen Einfluss dieser Bindungsweisen ganz analog ist. — Da es indessen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des Sauerstoffs, welcher mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet wird, grösser ist, als wenn der Sauerstoff mit zwei Atomen zusammenhängt, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass in thermischer Beziehung die Bindungsweise des Sauerstoffs von analogem Effect wie in optischer sein wird. Es lässt sich also erwarten, dass die Verbrennungswärme der Aldehyde und Ketone — welche die Gruppe C=O enthalten — grösser ist, als die isomerer, anhydridartiger Körper, in denen die ringförmige Gruppe



vorkommt. Es wird daher die Verbrennungswärme solcher Oxyde auch kleiner sein, als diejenige der isomeren, ungesättigten Körper, in welchen die Gruppe C=C vorhanden ist.[1]

§. 22. Die in diesem Capitel angeführten Beobachtungen ergaben, dass die doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen, welche das Lichtbrechungsvermögen der Körper verstärkt, auch ihre Verbrennungswärme erhöht und dass beide Constanten bei denjenigen Körpern, welche solche Doppelbindungen enthalten, grösser sind, als die Constanten der Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen und durch zweifache Verkettung des Sauerstoffs mit Kohlenstoff, oder durch eine ringförmige Gruppirung — sei es der Kohlenstoffatome allein, sei es von Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen — ersetzt werden. Die allgemeine Übereinstimmung des thermischen und des optischen Verhaltens der flüssigen organischen Substanzen

[1] Vergl. auch §. 16, 17 und 18.

macht es ferner wahrscheinlich, dass durch die doppelte Bindung des Sauerstoffs die Verbrennungswärme der Körper, ebenso wie ihr Lichtbrechungsvermögen — aber in geringerem Masse, als durch zweifache Verkettung von Kohlenstoffatomen — erhöht wird.

II. Abschnitt.

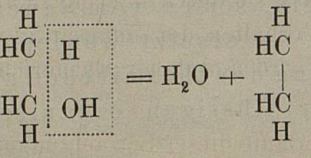
Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen.

Es gibt in der Chemie gewisse theoretisch wichtige Fragen, welche sich durch rein chemische Untersuchung, durch Synthese und Analyse, gar nicht entscheiden lassen und nur durch die physikalische Methode, durch Vergleichung der Eigenschaften der Körper, zur Lösung gebracht werden können. Die im Vorstehenden und in meinen früheren Abhandlungen zusammengestellten physikalischen Constanten bieten nun ein ziemlich reichhaltiges Material, mit Hilfe dessen ich hier versuchen will, einige solcher Fragen der Beantwortung näher zu bringen.

Über das Wesen der doppelten Bindung der Atome.

§. 23. Wenn einem gesättigten Körper Bestandtheile entzogen werden, ohne dass hierdurch Atome in Verbindung treten, die ursprünglich nicht direct zusammenhingen, so bezeichnet man das Product als eine ungesättigte Substanz. Mit der Frage, worauf diese Nichtsättigung beruht, was eigentlich der Vorgang bei dieser Erscheinung ist, damit hat man sich bisher noch wenig beschäftigt.

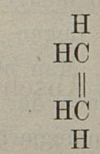
Wenn z. B. dem Äthylalkohol Wasser entzogen wird und derselbe hierdurch in Äthylen übergeht:



was wird mit der Verwandtschaftskraft der beiden Kohlenstoff-

atome, welche vorher zur Anziehung von H und OH benutzt wurde?

Man nimmt gewöhnlich an, dass sich die hierbei frei werdenden Affinitäten gegenseitig austauschen, dass eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome erzeugt wird, und man schreibt demnach das Äthylen:



Die Ursache dieser Annahme ist, wie bekannt, hauptsächlich der Umstand, dass Körper wie Methylen CH_2, Methyl CH_3 und andere Kohlenwasserstoffe oder Radicale, in welchen freie, unbefriedigte Valenzen angenommen werden müssten, nicht dargestellt werden konnten. Dieses Argument würde aber hinfällig sein, sobald auch nur eine einzige Substanz bekannt wäre, in welcher die disponible Verwandtschaftskraft der Atome zweifellos nicht verbraucht ist. Ausser dem CO existirt aber noch eine ganze Anzahl anorganischer Substanzen, welche ebenso unzweifelhaft als wirklich ungesättigte zu bezeichnen sind. Es ist demnach eine Thatsache, die sich nicht leugnen lässt, dass die Verwandtschaftskraft der Atome in den Körpern nicht ausgeglichen zu sein braucht. Ausser dem erwähnten, durchaus hinfälligen Argument lässt sich kein stichhaltigerer Grund anführen, welcher dafür sprechen würde, dass sich in den Kohlenwasserstoffen $(CnH_2n + _2) - xH_2$ und ihren Derivaten die disponiblen Valenzen gegenseitig sättigen müssen. Die Annahme einer sogenannten doppelten Bindung der Atome ist also eine conventionelle und keine durch Thatsachen begründete. Sie ist zwar möglich, aber nicht nothwendig. — Ich werde weiter unten zeigen, dass sie durch das physikalische und auch durch das chemische Verhalten der ungesättigten organischen Körper direct widerlegt wird und daher als unrichtig verworfen werden muss.

§. 24. Im Verlaufe dieser Betrachtungen wurde nachgewiesen, dass das Lichtbrechungsvermögen und die Verbrennungswärme

der Körper correlative Constanten, und dass sie bei solchen Substanzen, welche doppelte Bindungen enthalten, grösser sind, als bei Isomeren, in denen diese Bindungen fehlen. — Es handelt sich nun zunächst darum, zu untersuchen, was die Verbrennungswärme ausdrückt.

Wenn zwei Substanzen gleicher Molecularformel bei der Verbrennung ungleiche Wärmemengen entwickeln, so kann die Ursache in nichts Anderem liegen, als in der verschiedenen Energie dieser Verbindungen. Man besitzt kein Mittel, um diese Energie direct zu messen. Nach der mechanischen Theorie der Wärme ist aber die Verbrennungswärme einer Verbindung der Differenz der Energie des betreffenden Körpers und der Energie seiner elementaren Bestandtheile äquivalent.

Da die Producte der vollständigen Verbrennung Isomerer immer dieselben sind, und da ferner die Energie der Atome constant ist, so können wir also aus den durch die verschiedenen Verbindungen entwickelten Wärmemengen einen Schluss ziehen auf den Wärmewerth ihrer Energien.

Denn bezeichnet man

Die Verbrennungswärme eines Körpers ohne doppelte Bindung durch V'

Die Verbrennungswärme eines Isomeren mit doppelter Bindung durch V''

Stellt ferner E' den Wärmewerth der Energie des ersten Körpers, E'' den Wärmewerth der Energie des zweiten Körpers dar; und bestehen ferner beide Substanzen aus n Atomen, die $e_1, e_2, e_3 \ldots e_n$ als Wärmewerthe ihrer Energien besitzen, so ist nach der mechanischen Wärmetheorie

$$E' - (e_1 + e_2 + e_3 + \ldots e_n) = V'$$
$$E'' - (e_1 + e_2 + e_3 + \ldots e_n) = V''$$

Bezeichnet man die Summe $(e_1 + e_2 + {}_3 + \ldots e_n)$ der Kürze halber mit A, so ist

$$\left.\begin{aligned} E' &= V' + A \\ E'' &= V'' + A \end{aligned}\right\} \text{ I}$$

Es wurde nun im Vorstehenden erwähnt, dass der Wärmewerth der Energie der Substanzen gleicher empirischer Zusammen-

setzung grösser ist, wenn in denselben doppelte Bindungen vorhanden sind, als wenn solche fehlen.

Behält man die obige Bezeichnung bei, so ergeben also die Versuche:

$$V'' > V'$$

daher mit Rücksicht auf die Gleichung I

$$E'' > E',$$

d. h. die Energie eines Körpers mit doppelter Bindung, E'', ist grösser als die Energie E' des Isomeren ohne doppelte Bindung.

Was ist nun die Ursache und die Folge der verschiedenen Energie solcher isomeren Körper?

§. 25. Die Energie einer Verbindung besteht aus der lebendigen Kraft der bewegten Bestandtheile, oder dem eigentlichen Wärmeinhalt, und aus dem Werkinhalt. In Bezug auf die letztere Grösse sei daran erinnert dass die Wärme, welche einem Körper zugeführt wird, nicht allein zur Erhöhung der Temperatur, also zur Vermehrung der lebendigen Kraft der Bewegung dient, sondern auch dazu, Kräfte zwischen den Bestandtheilen zu überwinden, eine Lockerung des Zusammenhangs der Atome zu bewirken, oder kurz, die sogenannte Disgregation zu vermehren. Alle Wärme, welche nicht zur Erhöhung der lebendigen Kraft dient, vermehrt eben den Werkinhalt, indem sie Arbeit leistet.

Nach Clausius kann man annehmen, dass die lebendige Kraft oder der eigentliche Wärmeinhalt der Atome nur von der Temperatur, nicht aber von der Anordnung dieser Atome in der Molekel abhängt.[1] Da aber isomere Körper gleiche Zahl und Art von Atomen in der Molekel enthalten, so ist die lebendige Kraft isomerer Körper (A in der vorhergehenden Gleichung I) derselben Temperatur gleich. Die Ursache des verschiedenen Wärmewerthes der Energie isomerer Verbindungen, welche sich in der verschiedenen Verbrennungswärme documentirt, ist demnach in dem verschiedenen Werkinhalt, in der verschiedenen Disgregation zu suchen, so dass der grösseren Energie eine weiter

[1] ...ein chemisch zusammengesetzter Stoff muss ebenso viel Wärme enthalten, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Clausius, Gesammelte Abhandlungen, VI, pag. 270.

fortgeschrittene Lockerung des Zusammenhangs der Atome entspricht.

Da nun die Körper mit doppelter Bindung von Atomen eine grössere Verbrennungswärme, also auch eine grössere Energie, besitzen, als jene Isomeren, in denen solche Doppelbindungen fehlen, so folgt aus der obigen Darlegung, dass die Disgregation der erstgenannten Körper grösser und demnach der Zusammenhang ihrer Atome lockerer ist, als in den letzterwähnten Substanzen.

Die sogenannte Doppelbindung bildet demnach keine **innigere**, sondern im Gegentheil eine **schwächere** Anziehung der Atome als die einfache Verkettung derselben. Die Annahme einer **doppelten** Bindung steht demnach in directem Widerspruch mit den Thatsachen. Substanzen, in denen mehrfache Bindungen angenommen werden, sind wirklich ungesättigte, d. h. solche, in denen die Verwandtschaftskraft der Atome nicht bis zum Maximum ihres Verbindungsvermögens in Anspruch genommen wird.

§. 26. Das oben angeführte Resultat, nach welchem die ungesättigten Atome, entgegengesetzt der bisherigen Ansicht nicht inniger, vielmehr schwächer als die einfach gebundenen zusammenhängen, findet auch eine Bestätigung durch die Untersuchungen über das specifische Volumen.

Hermann Kopps Arbeiten ergaben, dass das specifische Volumen des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffes durch die sogenannte mehrfache Bindung an ein und dasselbe Atom vergrössert wird und das Gleiche hat Buff[1] für den Kohlenstoff nachgewiesen. Die vermeintlich doppelt gebundenen Atome beanspruchen demnach einen grösseren Raum als die einfach verketteten.

Wenn man die bisherige Vorstellung, nach welcher die ungesättigten Atome mehrfach gebunden sind, festhält, so wird das Resultat der Kopp-, respective Buff'schen Untersuchungen unverständlich. Denn es dürfte schwer zu erklären sein, wie Atome, die einander stärker anziehen, als dies durch die einfache Bindung geschieht, einen grösseren Raum beanspruchen, also

[1] Vergl. III. Theil dieser Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, pag. 277.

weiter von einander entfernt sind, als die einfach verketteten. — Nimmt man dagegen in Übereinstimmung mit der obigen Ableitung an, dass der sogenannten doppelten Bindung kein innigerer, vielmehr ein schwächerer Zusammenhang der Atome entspricht, so erscheint es ganz natürlich, dass das specifische Volumen der Atome um so grösser wird, d. h. dass dieselben um so weiter von einander entfernt sind, je lockerer sie zusammenhängen.

§. 27. Noch ein anderer Umstand spricht für die Richtigkeit des in §. 25 aufgestellten Satzes, nämlich die von Kikulé[1] entdeckte Regel, dass bei der Oxydation von Körpern mit sogenannter doppelter Bindung der Zerfall der Molekel an der Stelle eben dieser doppelten Bindung stattfindet. So liefert z. B. die Crotonsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure

$$CH_3--CH=|=CH—CO,\,OH$$

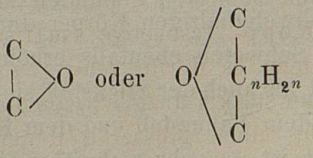
die Zimmtsäure beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat, Benzoësäure und Essigsäure

$$C_6H_5—CH=|=CH—CO.OH$$

u. s. w. Der Verlauf dieser Reactionen deutet also ebenfalls auf einen lockereren Zusammenhang der Atome am Orte der sogenannten Doppelbindung.

§. 28. Im Vorstehenden haben wir das Wesen der doppelten Bindung der Atome im Allgemeinen erörtert, hierbei jedoch vorzugsweise die bei dem Kohlenstoff stattfindenden Verhältnisse berücksichtigt. Es frägt sich nun, inwiefern die dort gezogenen Schlüsse sich auch auf andere mehrwerthige Elemente ausdehnen lassen.

Wie in §. 21 erwähnt wurde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbrennungswärme, ebenso wie das Lichtbrechungsvermögen, der Substanzen, welche die Gruppe $C=O$ enthalten, grösser als die Constanten der Isomeren, in denen die Gruppe



vorhanden ist.

[1] Berl. Chem. Berichte 6, pag. 387.

Andererseits ist es durch H. Kopp's Arbeiten bekannt, dass der Raum, welchen ein sogenanntes doppelt gebundenes Sauerstoffatom beansprucht, bedeutend grösser ist, als das specifische Volumen des einfach verketteten.

Wir dürfen demnach annehmen, dass die Energie eines Körpers mit doppelt gebundenem Sauerstoff grösser ist, als die Energie eines Isomeren ohne jede doppelte Bindung, und dass im erstgenannten Falle ein lockerer Zusammenhang der Atome stattfindet.

Dass der mit einem Kohlenstoffatom vermeintlich doppelt gebundene Sauerstoff in der That schwächer gebunden ist als der einfach verkettete, wird auch durch chemische Reactionen bestätigt. Denn in den Aldehyden und Ketonen ist er sehr leicht abzuspalten und verbindet sich begierig mit anderen Elementen oder Radicalen, während dies bei den Äthern, welche den Sauerstoff in einfacher Verkettung enthalten, nicht der Fall ist.

Es ist nach alledem ebenso wenig Grund vorhanden, eine stärkere Anziehung, eine doppelte Bindung des Sauerstoffs in einigen Classen von Körpern anzunehmen, als dies betreffs des Kohlenstoffs stattfindet. Das Sauerstoffatom in den Aldehyden, Ketonen etc. ist also ebenfalls nicht gesättigt.

§. 29. Die bisherigen Betrachtungen ergaben, dass eine doppelte Bindung weder zwischen Kohlenstoff-, noch auch zwischen Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen angenommen werden kann. Für den Schwefel und den Stickstoff liegt zwar in optischer, wie in thermischer Beziehung noch kein genügendes Beobachtungsmaterial vor. Jedoch habe ich mich bereits davon überzeugt, dass die Atomrefraction des Schwefels, wo derselbe als doppelt gebunden angenommen wird, ebenfalls grösser ist, als bei einfacher Verkettung. Die diesbezüglichen Versuche werde ich später mittheilen. Der Analogie nach ist zu erwarten, dass die Verbrennungswärme der schwefelhaltigen Körper durch die sogenannte Doppelbindung des Schwefels ebenfalls erhöht wird. Da ferner sowohl der Schwefel, als auch der Stickstoff sich betreffs ihres specifischen Volumens dem Sauerstoff und dem Kohlenstoff ganz an die Seite stellen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch bei ihnen eine doppelte Anziehung nicht stattfindet.

In Erwägung, dass die Lehre von der Sättigung der disponiblen Verwandtschaftskraft mehrwerthiger Atome durch gegenseitigen Austausch der freien Valenzen in keinem Falle thatsächlich begründet ist, und in fernerer Erwägung, dass im Gegentheil dieser Annahme, wo sie überhaupt experimentell geprüft werden konnte, stets durch die Beobachtung widersprochen wird, ist die fragliche Hypothese nicht allein für den Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, sondern für alle Elemente zu verwerfen. Es gilt dies nicht nur für die doppelte, sondern auch für die dreifache und allgemein für die mehrfache Bindung der Atome.

§. 30. Der im Vorhergehenden erbrachte Nachweis, dass die vermeintliche Doppelbindung der Atome weder einen innigeren, noch auch einen gleich starken Zusammenhang wie die einfache Verkettung derselben darstellt, und dass im Gegentheil die ungesättigten Atome schwächer verbunden sind, als die gesättigten, lehrt, dass die Beanspruchung der chemischen Verwandtschaftskraft nicht sprungweise, mit einer oder mehreren ganzen Affinitätsconstanten — Valenzen — erfolgt, sondern dass zur Vereinigung zweier Atome auch eine geringere Affinitätsmenge, als die, welche zur Bindung der Atome in der Wasserstoffmolekel dient, ausreicht.

Die Valenzlehre gipfelt darin, dass nach derselben die Atome sich nur mit einem Kraftaufwand anziehen können, welcher zur Bindung eines Wasserstoffatoms benöthigt wird, oder mit einem ganzen Multiplum dieser Affinitätsmenge, also mit einer, zwei, drei, etc. ganzen Valenzen. Diese Lehre, so nützlich sie gewesen ist und ihrer Einfachheit halber in vielen Fällen noch jetzt sein wird, entspricht dennoch nicht mehr dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse.

§. 31. Die bisherige Schreibweise der Formeln ungesättigter Körper ist nach den vorstehenden Erörterungen als eine unrationelle zu bezeichnen. Sie erweckt geradezu eine unrichtige Vorstellung von der chemischen Constitution dieser Substanzen, beziehungsweise von der Stärke des Zusammenhanges ihrer einzelnen Atome.

So gibt beispielsweise die für den Allylalkohol übliche Formel:

$$CH_2 = CH—CH_2.OH$$

ebenso wenig ein den thatsächlichen Verhältnissen entsprechendes Bild von der Constitution und den Eigenschaften dieses Körpers als das zuweilen ebenfalls angewandte Schema:

$$CH_2—CH—CH_2.OH$$

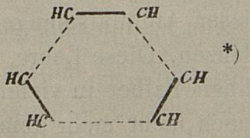
Denn nach der einen Formel erscheinen die ungesättigten Atome inniger und nach der anderen gleich stark verbunden wie die gesättigten, während in der That der Zusammenhang der ersteren ein schwächerer ist. Eine graphische Darstellung dieser Intensitätsverschiedenheit der Atomanziehungen hat insofern Schwierigkeiten, als wir dieselbe bisher nur dem Vorzeichen, nicht aber der numerischen Grösse nach, kennen. Gleichsam qualitativ lassen sich diese Beziehungen indessen in den Formeln andeuten, indem man die gelockerte Bindung der ungesättigten Atome durch eine (beliebig) grössere Entfernung derselben von einander bezeichnet, was auch dem Verhalten dieser ungesättigten Atome betreffs ihres specifischen Volumens entsprechen würde.

So könnte man beispielsweise den Atomzusammenhang im Allylalkohol und im isomeren Propylaldehyd statt in der oben angeführten Weise richtiger durch folgende Formeln darstellen:

$CH_2.....CH—CH_2.OH$ $\qquad$ $CH_3—CH_2—CH.....O$

Allylalkohol $\qquad$ Propylaldehyd

und die Constitution des Benzols etwa durch das Schema:



§. 32. Es erübrigt jetzt nur noch, darauf hinzuweisen, dass Alles, was ich früher betreffs des Einflusses der mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper

*) Es ist wohl fast unnöthig, daran zu erinnern, dass unter Annahme der obigen Constitution für das Benzol die Isomeriemöglichkeiten bei den Abkömmlingen ganz dieselben bleiben, wie dies unter Zugrundelegung der Formel mit drei doppelten Bindungen der Fall ist.

Die Beständigkeit des Benzols und seiner Derivate scheint auf den ersten Blick mit dieser Auffassung des Atomzusammenhanges des aromatischen Kernes nicht übereinzustimmen. Es ist jedoch kein Grund zu der An-

äusserte, bezüglich des Thatsächlichen in vollem Umfange bestehen bleibt und nur in der Definition einer Abänderung bedarf. Ebenso wird auch die von mir angewandte optische Methode zur Untersuchung der chemischen Constitution der Körper, durch den hier erbrachten Nachweis von der Nichtexistenz mehrfacher Bindungen, in keiner Weise berührt.

Denn diese eigenthümliche Bindungsweise der ungesättigten Atome, welche uns bisher als mehrfache oder stärkere Anziehung erschien, besteht thatsächlich, und ist jetzt nur in ihrem wahren Wesen und als eine unvollständige oder schwächere Anziehung erkannt worden. Was wir beispielweise bisher ein „doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar" nannten, werden wir nun als „**einfach** ungesättigtes" bezeichnen und das sogenannte „dreifach gebundene" werden wir jetzt „**zweifach** ungesättigtes Kohlenstoffatompaar" nennen.

Das Gesetz, welches ich früher betreffs des Einflusses der Bindungsweise der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Substanzen aufstellte, wird demnach heute in folgender Weise lauten:

Die Molecularrefraction der Körper, in welchen das Verbindungsvermögen der Atome gesättigt ist, wird von der Gruppirung derselben nicht beeinflusst. Bei den ungesättigten Körpern dagegen ist die Molecularrefraction abhängig von der Art des Zusammenhanges der Atome oder von ihrem Sättigungsgrade. Der Werth $P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right)$ ist, wenn in der Substanz einfach ungesättigte Kohlenstoffatompaare enthalten sind, für jedes derselben um 2, also für z solcher um $2 \cdot z$ Einheiten grösser, als die Berechnung aus der empirischen Formel der Körper ergibt, und für x ungesättigter Sauerstoff-Kohlenstoffgruppen wächst die Molekularrefraction um $0{,}58 \cdot x$ Einheiten.

---

nahme vorhanden, dass die Bindungsweise der ungesättigten Atome eine so gelockerte sei, dass die Beständigkeit der Molekel dadurch wesentlich geschwächt werde. Möglicher Weise ist aber die Geschlossenheit der Atomgruppe des Benzolkerns eine der wichtigsten Ursachen seiner Widerstandsfähigkeit, indem dadurch eine gleich starke Bindung aller Atome im Kern stattfindet, und somit ein den äusseren Einwirkungen besonders ausgesetzter Angriffspunkt fehlt.

$$P\left(\frac{A-1}{d_4^{20}}\right) = R_A + 2 \cdot z + 0{,}58 \cdot x.$$

§. 33. Als wichtigstes Resultat der vorstehenden Untersuchungen betrachte ich:

1. Den Nachweis der Correlation zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Verbrennungswärme, respective der Energie der flüssigen organischen Verbindungen.

2. Den in erster Linie auf diese Wechselbeziehung gegründeten Nachweis, dass der sogenannten doppelten Bindung eine vermehrte Zerstreuung der Atome (Disgregation), daher eine Lockerung ihres Zusammenhanges entspricht; dass demnach eine doppelte, überhaupt mehrfache Bindung der Atome nicht besteht.

Es ist zwar schon früher und von verschiedenen Seiten die Existenz der mehrfachen Bindungen der Atome in Zweifel gezogen worden.[1] Diese Hypothese, welche freilich nicht durch Thatsachen genügend gestützt, doch ebenso wenig bisher experimentell widerlegt werden konnte, ist indessen trotz aller Einwände beibehalten worden, weil sie, wenn auch nicht hinreichend begründet, so doch immerhin möglich erschien, und weil sie überdies einfach und bequem ist. In der vorliegenden Abhandlung ist nun die Unrichtigkeit dieser Annahme an der Hand eines vielseitigen experimentellen Materials nachgewiesen und ferner gezeigt worden, dass diese Art von Bindung, welche man bisher als stärkere oder dichtere Vereinigung der Atome betrachtete, nicht allein keinen innigeren, sondern im Gegentheil einen schwächeren Zusammenhang derselben darstellt.

Lemberg, im Juli 1881.

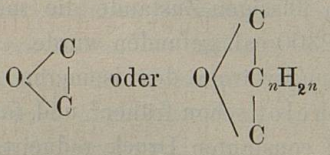
Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

---

[1] So auch neuerdings wieder von Lossen. Liebig's Annal. Bd. 204, S. 265.

NACHTRAG.

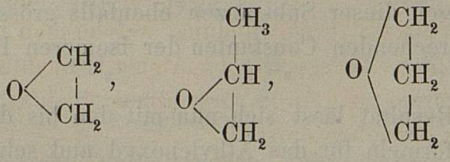
In der vorstehenden Abhandlung sprach ich die Ansicht aus, dass das Lichtbrechungsvermögen und ebenso die Verbrennungswärme der Körper, welche die Gruppe



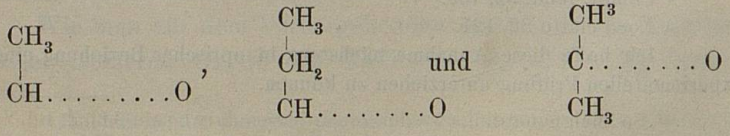
enthalten, vermuthlich grösser sein wird als die Constanten der isomeren Aldehyde und Ketone, in denen die Gruppe C=O vorhanden ist. (Vergl. §. 21 und 28).

Ich ging hiebei von der Anschauung aus, dass Körpern, welche weniger Wasserstoff enthalten, als sie zufolge der Sättigungscapacität ihrer mehrwerthigen Atome binden können, welche aber dennoch als gesättigte zu betrachten sind — also ringförmig geschlossene Atomgruppen besitzen — ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und eine kleinere Verbrennungswärme zukommt als solchen ihnen isomeren Substanzen, die wirklich nicht gesättigt sind.

Das Aethylen-, Propylen- und Trimethylenoxyd wären nun gesättigte Verbindungen, falls ihre Constitution den ihnen allgemein zugeschriebenen Formeln



wirklich entsprechen würde, während der Acet- und Propylaldehyd und das Aceton zweifellos als ungesättigte Körper zu betrachten sind, deren Atomzusammenhang durch die Formeln



ausgedrückt werden kann. (Vergl. §. 31.)

Es ist nun inzwischen zum ersten Male eine zu der Classe der Alkylenoxyde zugehörige Verbindung betreffs ihrer physikalischen Äusserungen untersucht worden, und zwar enthält das mir erst nach den Ferien zugegangene Heft der Comptes rendus vom 18. Juli l. J.[1] die Resultate der von Herrn Berthelot angestellten thermischen Untersuchungen des Äthylenoxyds, für welchen Körper im flüssigen Zustande die moleculare Verbrennungswärme zu 302300 cal. gefunden wurde.

Die Verbrennungswärme des isomeren Acetaldehyds bestimmte Herr Berthelot schon früher[2] und fand für die gasförmige Substanz, auf constanten Druck reducirt, 275500 cal. Die Verdampfungswärme des Acetaldehyds beträgt nach demselben Beobachter[3] 6000 cal., woraus sich also die Verbrennungswärme der flüssigen Verbindung zu 269,500 cal. ergibt.

Es ist hiernach die Verbrennungswärme des Äthylenoxyds um 32800 cal. oder um circa 12% grösser als diejenige des Acetaldehyds, beide im flüssigen Zustande.

Die im Vorhergehenden nachgewiesene Correlation zwischen den thermischen und den optischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen lässt kaum daran zweifeln, dass auch das Lichtbrechungsvermögen des Äthylenoxyds das grössere sein wird.

Da nun Propylen- und Trimethylenoxyd Homologe des Äthylenoxyds sind und diesem Körper in ihrem chemischen Verhalten auf das Vollkommenste gleichen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sowohl die Verbrennungswärme, als auch das Lichtbrechungsvermögen dieser Substanzen ebenfalls grösser sein wird, als die entsprechenden Constanten der Isomeren Propylaldehyd und Aceton.[4]

Dieses Resultat lässt sich nun mit den bis dahin üblichen Constitutionsformeln für das Äthylenoxyd und seine Homologen durchaus nicht in Einklang bringen.

---

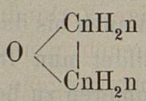
[1] Tome 93, p. 118.

[2] Compt. rend. 92, 769.

[3] Loco citato 82, 121.

[4] Ich hoffe diese Annahme nächstens in optischer Beziehung einer experimentellen Prüfung unterziehen zu können.

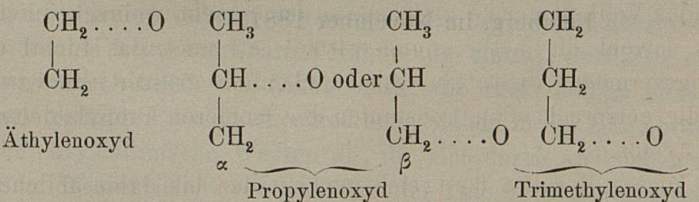
Denn entspräche die Structur dieser Körper dem Schema:



so wären dieselben gesättigte Verbindungen. Da nun durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt ist, dass die Atomrefraction des mit zwei Atomen verbundenen Sauerstoffs kleiner ist als die des mit einem Atom verketteten,[1] so müssten die Oxyde von obiger Constitution nothwendig ein kleineres Lichtbrechungsvermögen und der Analogie nach auch eine kleinere Verbrennungswärme besitzen als isomere Aldehyde und Ketone.

Bei dem Äthylenoxyd und wahrscheinlich auch bei seinen Homologen findet nun in der That das gerade Gegentheil statt. Es muss daher nach den Betrachtungen der vorstehenden Abhandlung angenommen werden, dass die Energie und daher die Disgregation der Körper vom Typus des Äthylenoxyds grösser sind als die der isomeren Aldehyde und Ketone, oder dass der Atomzusammenhang in den erstgenannten Körpern der schwächere ist.

Die Affinität des Sauerstoffs kann demnach in dem Äthylenoxyd und seinen Homologen nicht durch Bindung mit zwei Kohlenstoffatomen befriedigt, sondern sie muss ungesättigt sein, und es ergeben sich dann folgende Constitutionsformeln für diese Substanzen:



Das chemische Verhalten des Äthylenoxyds und seiner Homologen, die grosse Verbindungs- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper, widerspricht nicht allein dieser Annahme nicht, sondern bietet derselben noch eine weitere Stütze.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersieht, ist die Existenz zweier isomeren Oxyde des Radicals $CH_3—CH—CH_2$ wahr-

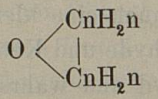
[1] II. Theil meiner chemisch-physikalischen Untersuchungen, Liebig's Annal. 203, p. 1 u. f.

scheinlich, während nach der bisherigen Anschauungsweise nur ein solches möglich war und auch bis dahin nur dargestellt wurde. Dieser letztere Umstand bildet nun freilich keinen Grund, die Existenzfähigkeit zweier Isomeren zu bestreiten. Die von den beiden Chlorhydrinen

$$\underset{\alpha}{CH_3—CH(OH)—CH_2Cl} \text{ und } \underset{\beta}{CH_3—CHCl—CH_2}.OH$$

ableitbaren Oxyde werden sich vielleicht als isomer herausstellen.

Ob auch Körper von dem Typus



existenzfähig sind oder nicht, muss vor der Hand dahingestellt bleiben. Indessen kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass den bis jetzt bekannten Oxyden des Äthylens, Propylens etc. eine derartige Constitution nicht zukommt, sondern dass dieselben wirklich ungesättigte Körper sind, welche unbefriedigte Kohlenstoff- und Sauerstoffaffinitäten enthalten, und dass ferner der Atomzusammenhang in diesen Substanzen ein noch schwächerer ist als bei den isomeren Aldehyden und Ketonen, woraus sich auch die grössere Verbrennungswärme und das muthmasslich grössere Lichtbrechungsvermögen der erstgenannten Körper erklären würde.

Lemberg, im November 1881.

Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Professor Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1881.)

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich nachgewiesen, dass sich Cyanamid mit Thioglycolsäure zu Sulfhydantoïn verbindet; es war wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig ist, indem man sie einerseits auf substituirte Cyanamide und anderseits auf andere Thiosäuren auszudehnen suchte.

I. Einwirkung von Phenylcyanamid auf Thioglycolsäure; Synthese des Phenylsulfhydantoïns.

Eine alkoholische Lösung von Phenylcyanamid, wie sie durch Entschwefeln des entsprechenden Sulfoharnstoffs mit Bleioxyd erhalten wird, wurde mit ungefähr der berechneten Menge Thioglycolsäure versetzt und einige Tage sich selbst überlassen. Da hierbei keine merkbare Veränderung eintrat, destillirte man etwa zwei Drittheile des Alkohols ab; die rückständige dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit schied beim Stehen in der Kälte bräunliche, krystallinische Warzen ab, die sich durch Auskochen mit wenig Wasser leicht von anhängender Thioglycolsäure befreien liessen. Da dieselben nicht vorher, sondern erst nach dem Kochen mit Natronlauge die Eisenreaction der Thioglycolsäure[2] gaben, war dies ein Beweis, dass wirklich ein Sulfhydantoïn oder ein verwandter Körper vorlag, indem ja die Abspaltung von Thioglycolsäure beim Erhitzen mit Basen für diese Körpergruppe

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. 1880, April-Heft. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII, 1421.

[2] Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch. 1879, Mai-Heft u. Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XII, 1385.

charakteristisch ist. Zur weiteren Reinigung wurden die warzenförmigen Krystallaggregate mit etwas Natronlauge verrieben, wobei sich die ganze Masse in einen Brei glänzender Schüppchen verwandelte. Die durch Wasserzusatz hergestellte Lösung schied beim Einleiten von Kohlensäure einen röthlichgelben Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop als aus zarten Nadeln zusammengesetzt erwies. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bildete die Substanz glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen, die den von P. J. Meyer[1] für sein aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff dargestelltes Phenylsulfhydantoïn angegebenen Schmelzpunkt von 178° C. zeigten.

Auch aus den Mutterlaugen der obigen Krystallwarzen liess sich durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure ein weiterer, nicht unbeträchtlicher Theil dieses Productes gewinnen.

Die Analyse lieferte Zahlen, die in der That zur Formel eines Phenylsulfhydantoïns $C_9H_8N_2SO$ stimmten.

I. 0·242 Grm. Substanz gaben im Schiffchen verbrannt 0·500 Grm. CO_2 und 0·0956 Grm. H_2O.

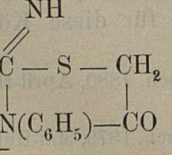
II. 0·273 Grm. Substanz lieferten nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0·3297 Grm. $BaSO_4$.

Oder in Percenten:

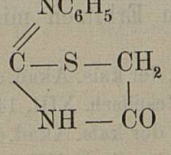
	Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8N_2SO$:
	I	II	
C...	56·35	—	56·67
H...	4·39	—	4·17
S...	—	16·61	16·67

Das erhaltene Sulfhydantoïn erweist sich also in allen Stücken mit dem von Meyer dargestellten Körper identisch, und da letzterem in Folge seiner Bildung aus Chloracetanilid und Thioharnstoff von den beiden möglichen Formeln für ein Phenylsulfhydantoïn

I

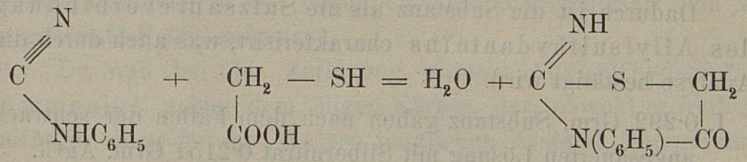


II



[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. X, 1965.

nur die Formel (I) zukommen kann, muss sich also der Process zwischen Phenylcyanamid und Thioglycolsäure gemäss der Gleichung:



vollzogen haben.

II. Allylsulfhydantoïn.

Ein weiterer Versuch in der Allylreihe bestätigte auch hier die Giltigkeit der Reaction.

Da man bisher noch kein Allylsulfhydantoïn kannte, war es angezeigt, die Eigenschaften dieses Körpers zunächst an dem auf dem gewöhnlichen Wege der Sulfhydantoïnbildung, nämlich dem aus Chloressigsäure und dem entsprechenden Sulfoharnstoffe darzustellenden Producte zu studiren.

Erwärmt man Allylsulfoharnstoff mit Mono-Chloressigsäure zu gleichen Molekülen in ziemlich concentrirter Lösung auf dem Wasserbade, so verliert das Gemenge bald die Fähigkeit ammoniakalische Silberlösung zu schwärzen; ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so lässt man erkalten und erhält dann bei genügender Concentration der Flüssigkeit eine prächtige Krystallisation von schmalen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Prismen. Die Mutterlauge gibt bei vorsichtigem Concentriren am Wasserbade noch weitere Mengen dieses Körpers, den man passender Weise durch etwas Alkohol, in dem er sich schwer löst, von anhängender Mutterlauge befreit und nach dem Abpressen aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Kochen oder längeres Verweilen auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, weil sich die Substanz dabei leicht unter Abscheidung öliger Tropfen zersetzt.

Der Körper bildet hübsche, glasglänzende, zu concentrischen Drusen vereinigte Prismen, die in vollkommen reinem Zustande wahrscheinlich ganz weiss sind, gewöhnlich aber eine schwach gelblichgrüne Farbe besitzen. Bei rascher Krystallisation erhält man ein Haufwerk zarter, weisser Nadeln, die die ganze Flüssigkeit erstarren machen. Die sauer reagirende, wässerige Lösung

gibt mit Silbernitrat einen dicken, käsigen Niederschlag von Chlorsilber und mit Natronlauge gekocht, die schon erwähnte Thioglycolsäurereaction.

Dadurch ist die Substanz als die Salzsäureverbindung des Allylsulfhydantoïns charakterisirt, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

I. 0·292 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen der schwach angesäuerten Lösung mit Silbernitrat 0·2151 Grm. AgCl.

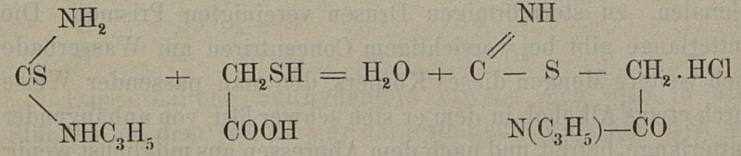
II. 0·330 Grm. Substanz lieferten im Bajonetrohr mit Bleichromat verbrannt 0·450 Grm. CO_2 und 0·144 Grm. H_2O.

III. 0·2795 Grm. Substanz verbrauchten mit Natronkalk verbrannt 10·3 CC. Säure (1 CC. = 3·88 Mgrm. N), entsprechend 39·964 Mgrm. N.

Oder in Percente umgerechnet:

	Gefunden:			Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$:
	I	II	III	
C..	—	37·19	—	37·40
H..	—	4·85	—	4·67
N..	—	—	14·30	14·55
Cl	18·16	—	—	18·44

Die Bildung des Allylsulfhydantoïnchlorhydrates erfolgt daher nach dem Schema:



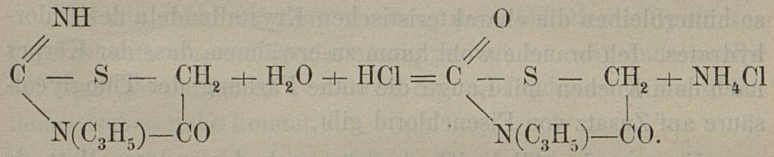
Eigentlich sind zwei isomere Allylsulfhydantoïne möglich; ich habe aber von den beiden Formeln der oben angeführten den Vorzug gegeben, und zwar aus folgenden Gründen.

Krystallisirt man nämlich den Körper öfters um oder kocht man denselben längere Zeit im Kölbchen, so scheiden sich beim Erkalten ölige Tropfen ab, die sich der Flüssigkeit durch Äther entziehen lassen. Der Ätherrückstand bildet ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl, das selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit

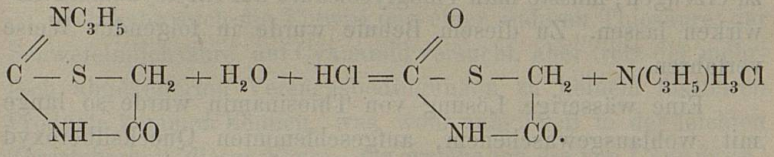
enthält dann nur mehr Salmiak. Diese Zersetzung ist jedenfalls ein der Spaltung des gewöhnlichen Sulfhydantoïns beim Kochen mit Säuren analoger Vorgang; dieses zersetzt sich dabei unter Wasseraufnahme in ein entsprechendes Ammoniumsalz und in sogenannte Senfölessigsäure.

Da nun bei der Zerlegung unseres Allylsulfhydantoïns Ammoniak neben dem öligen Körper, der, obwohl er freilich nicht in einen für die Analyse tauglichen Zustand übergeführt werden konnte, doch als die entsprechende Allylsenfölessigsäure anzusprechen sein dürfte, auftritt, muss demselben die obige Formel (I) beigelegt werden, da ja der isomere Körper (II) bei der analogen Spaltung neben gewöhnlicher Senfölessigsäure Allylaminchlorhydrat liefern müsste, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

I



II



Zur Isolirung des freien Allylsulfhydantoïns aus dem Chlorhydrate wurde, da der sonst übliche Weg der Fällung mit Alkalien nicht zum Ziele führte, frisch gefälltes Silberoxyd angewendet. Dasselbe setzt sich mit der Lösung des salzsauren Salzes nach längerem Stehen in Chlorsilber um, und das silber- und chlorfreie Filtrat scheidet nun beim Eindampfen weissliche, meist amorphe Krusten ab, welche das freie Allylsulfhydantoïn darstellen.

Auch auf die Weise gelangt man zu diesem Körper, dass man das Chlorhydrat mit Natronlauge genau neutralisirt, im Wasserbade verdampft, den Rückstand zur Entfernung von schmierigen Zersetzungsproducten mit schwächerem Alkohol, der gleichzeitig

auch das meiste Kochsalz auflöst, extrahirt und endlich die zurückbleibende Masse in kochendem Wasser löst und die Lösung eindampft. Mitunter gelingt es auch durch Erkaltenlassen der concentrirten Flüssigkeit kleine, schwach gelblich gefärbte, warzenförmige Krystalle zu erhalten, die unter dem Mikroskop ein dichtes Haufwerk feinster Nadeln bilden. Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp lieferte folgendes Resultat:

0·2265 Grm. getrockneter Substanz verbrauchten 10·2 CC. Säure á CC. = 3·88 Mgrm. N, entsprechend 39·576 Mgrm. N.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_8N_2SO$:
17·47% N.	17·95% N.

Das Allylsulfhydantoïn ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht mit neutraler Reaction löslich; wird die Lösung mit Salzsäure versetzt und eingedunstet, so hinterbleiben die charakteristischen Krystallnadeln des Chlorhydrates. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass der Körper nach dem Kochen mit Lauge die rothe Färbung der Thioglycolsäure auf Zusatz von Eisenchlorid gibt.

Um nun das Allylsulfhydantoïn nach der anderen Methode zu erzeugen, musste man Thioglycolsäure auf Allylcyanamid einwirken lassen. Zu diesem Behufe wurde in folgender Weise verfahren.

Eine wässerige Lösung von Thiosinamin wurde so lange mit wohlausgewaschenem, aufgeschlemmten Quecksilberoxyd versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einem Stückchen Filtrirpapier mit ammoniakalischer Silberlösung betupft, keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber bildete. Das Filtrat, das nun Allylcyamid enthielt, versetzte man mit einer dem angewandten Sulfoharnstoff gleichen Gewichtsmenge Thioglycolsäure. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, dann im Wasserbade eingedampft, der rückständige Syrup mit verdünnter Salzsäure versetzt und abermals verdampft. In der Kälte erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, der sich durch Alkohol leicht von der syrupösen Mutterlauge befreien liess. Nach dem Umkrystalliren aus warmem Wasser erhielt man zarte, feine Nadeln, die im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen

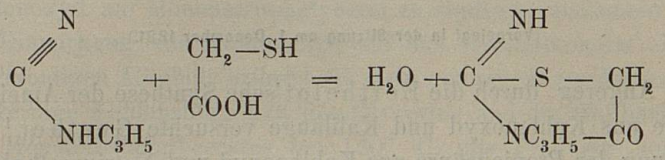
ganz mit dem nach der anderen Methode dargestellten Allylsulfhydantoïnchlorhydrat übereinstimmten.

Eine Chlorbestimmung lieferte folgende Zahl:

0·280 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen mit Silbernitrat 0·200 Grm. AgCl und 0·0087 Grm. Ag, entsprechend 0·0523 Grm. Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$:
18·67% Cl.	18·44% Cl.

Es verläuft also auch zwischen dem Allylcyanamid und der Thioglycolsäure der Process in der erwarteten Weise:



Es muss aber erwähnt werden, dass bei diesen Synthesen die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe ist, während dieselbe bei dem gewöhnlichen Verfahren der Sulfhydantoïnbildung der theoretischen nahe kommt.

Ich habe auch die Einwirkung einer anderen Thiosäure, der Schwefelmilchsäure, auf Cyanamid versucht, aber trotz der mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen zu keinem fassbaren Producte kommen können, was wohl zum Theil in der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure, für welche ich die von Claesson[1] hervorgehobene, der Thioglycolsäure gemeinschaftliche Eisenreaction bestätigen kann, begründet sein mag.

---

[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XIV, 411.

Über die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat.

Von **W. F. Loebisch** und **A. Looss.**

(Aus dem Laboratorium für ang. medizinische Chemie der k. k. Universität in Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. December 1881.)

Angeregt durch die Berthelot'sche Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kalilauge versuchte Geuther[1] die Bildung der Propionsäure aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat bei der Einwirkung beider Substanzen auf dem Wasserbade auf einander, ohne jedoch das erhoffte Resultat zu erreichen. Nachdem jedoch Berthelot[2] unter analogen und Hagemann[3] unter gleichen Bedingungen, die Bildung sehr geringer Mengen von Propionsäure neben viel Ameisensäure beobachteten, unternahm es Geuther,[4] in Rücksicht darauf, dass die bezüglichen Versuche bisher nur bei einer Temperatur bis 100° C. ausgeführt wurden, dass andererseits die alkoholfreien Metallalkoholate eine beträchtlich höhere Temperatur bis über 200° ertragen können und dass bei höherer Temperatur die Absorption des Kohlenoxyds durch dieselben rascher vor sich gehen dürfte, die Bildung der Propionsäure aus den obgenannten Verbindungen unter diesen Verhältnissen zu prüfen.

Von den Resultaten, welche Geuther bei der unter diesen Gesichtspunkten durchgeführten Versuchsreihe erhielt, führen wir an dieser Stelle nur diejenigen an, welche zum Ausgangspunkte der von uns studirten Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mono-

---

[1] Annal. d. Chemie und Pharm. CIX. 73.
[2] Annal. de Chimie et de Phys. (3) LXI. 463.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. IV. 877.
[4] Annal. d. Chemie und Pharm. CCII. 288.

natriumglycerat wurden. Wie die Versuche von Geuther und Fröhlich zeigen, bildet sich durch einfache Addition von Kohlenoxyd zu den kohlenstoffärmeren Alkoholaten, thatsächlich die dem Alkohol zunächstliegende kohlenstoffreichere Säure und zwar in grösserer Menge als dies früher beobachtet wurde. So wurde durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriummethylat und Natriumäthylat, Essigsäure bezüglich Propionsäure erhalten, hingegen verlief die Reaction bei Anwendung kohlenstoffreicherer Alkoholate, z. B. von Amylat in der Weise, dass sich andere Säuren und zwar substituirte Valeriansäuren bildeten.

Demnach hielten wir es wünschenswerth, die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat zu studiren, umsomehr als die Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Metallalkoholat eines mehratomigen Alkohols bisher noch nicht untersucht wurde, ferner der geringe Kohlenstoffgehalt des Glycerins und die Haltbarkeit des Mononatriumglycerates bei 180° C. uns Producte hoffen liessen, welche für alle Fälle einen lehrreichen Beitrag zur Kenntniss des Verlaufes der fraglichen Reaction liefern dürften.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Mononatriumglycerat haben wir nach den Angaben von E. A. Letts[1] in einer circa 100 Grm. Natrium entsprechenden Menge dargestellt. Über dasselbe sind bisher nur noch von J. Puls[2] einige Angaben veröffentlicht. Da unsere Erfahrungen in Bezug auf die Darstellung und das Verhalten des Mononatriumglycerates manches Neue bieten, so wollen wir hier die betreffenden Beobachtungen in Kürze anführen.

Auch wir stellten das Natriumglycerat durch Umsetzen von Natriumäthylat mit Glycerin dar. Um Letzteres wasserfrei zu erhalten, haben wir es in einer Porcellanschale bis 175° erhitzt und eine Zeit lang auf dieser Temperatur erhalten, wobei allerdings theilweise Zersetzung eintritt. Nachdem man etwas erkalten liess, wurde das so behandelte Glycerin über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein schwarzbraun gefärbter Niederschlag aus, von welchem das wasserfreie Glycerin als lichtgelber dickflüssiger Syrup abgegossen

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1872. 259.

[2] Journal f. prakt. Chemie N. F. XV. 101.

werden kann. Von diesem wurde die berechnete Menge, der auf ungefähr 60° C. im Wasserstoffstrom abgekühlten Lösung des Natriumäthylats, in 2—3 Portionen unter gleichzeitigem Umschütteln des Kolbens zugesetzt.[1] Unter bedeutender Wärmeentwicklung geht hiebei die Umsetzung um so energischer vor sich, bei je höherer Temperatur sie eingeleitet wurde, andererseits kann diese bei Zimmertemperatur und bei bedeutendem Überschuss des Natriumäthylats auch ganz ausbleiben. Das durch Waschen mit absolutem Alkohol und durch rasches Abpressen gereinigte Mononatriumglycerat stellt ein blendend weisses Pulver dar, welches begierig Wasser anzieht und unter dem Mikroskop eine krystallinische Structur zeigt.

Bei der Natriumbestimmung des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Pulvers ergaben: 0·5318 Grm. Substanz 0·2345 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet für $C_3H_7NaO_3+C_2H_6O$
Na	14·27	14·39

Nach E. A Letts genügt es, das Natriumglycerinat bei der Temperatur des siedenden Wassers im Wasserstoffstrom zu erwärmen, damit dasselbe den Krystallisationsalkohol vollständig abgibt. Nach unseren Erfahrungen gelingt es erst durch längeres Erhitzen bei 175—180° im Wasserstoffstrom das Product vollkommen frei von Krystallisationsalkohol zu erhalten, und es verhält sich in dieser Beziehung das Natriumglycerat ähnlich den übrigen Natriumalkoholaten, von denen das Methylat auf 170°, das Amylat sogar bis auf 250° erhitzt werden muss, um es vollkommen vom Krystallisationsalkohol zu befreien. Das alkoholfreie Natriumglycerat erscheint unter dem Mikroskop als feines, amorphes Pulver, welches mit absolutem Alkohol benetzt, diesen begierig aufnimmt, wobei es zugleich krystallinische Formen annimmt.

---

[1] Die einzelnen Partien wurden im Kolben zu 0·5 Liter dargestellt. Aus 20 Grm. Natrium und der 12fachen Menge Äthylalkohol wurde zunächst das Natriumäthylat bereitet und in dasselbe 80 Grm. wasserfreies Glycerin eingetragen.

J. Puls l. c. gelang es, das Natriumglycerinat nur in heissem Methylalkohol zu lösen, aus welchem es beim Erkalten in Form von Schuppen und Warzen auskrystallisirte. Analytische Daten über die Zusammensetzung dieser Verbindung wurden nicht mitgetheilt.

Digerirt man alkoholhaltiges Natriumglycerat mit der circa 100fachen Gewichtsmenge wasserfreien Äthylalkohols auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom, so löst sich jenes vollkommen; lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und stellt dann den Kolben bei Seite, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen deutliche Krystalle aus, welche, wie die Natriumbestimmung zeigte, ebenfalls aus, ein Molekül Krystallisationsalkohol enthaltendem, Natriumglycerat bestehen.

Es ergaben 0·5173 Grm. Substanz 0·2320 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_3H_7NaO_3+C_2H_6O$
Na 14·51	14·39

Über die Eigenschaften dieser Krystalle theilt uns Dr. Blaas aus dem mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Innsbruck Folgendes mit:

Die Mehrzahl der vorliegenden Krystalle zeigt rechteckige Blättchen, welche zu dünnen Krusten aggregirt die Wände des Gefässes überziehen. Ihre Länge erreicht selten 0·5 Mm., ihre Breite ist ungefähr halb so gross, ihre Dicke mag den zehnten Theil der Breite betragen. Sie sind farblos, schwach ins Gelbliche spielend und vollkommen durchsichtig. Als Krystallflächen treten bei den meisten Individuen nur die drei Pinakoide auf, von denen übrigens nur ein Paar deutlich entwickelt ist, die beiden anderen dagegen in Folge der häufigen Abrundung der Kanten und Ecken selten deutlich zur Ansicht kommen. Auch erscheinen die Individuen durch gegenseitige Hemmung nur theilweise entwickelt. Nur an wenigen Exemplaren sind an Stelle eines Pinakoids prismatische Flächen, welche sich unter einem Winkel von circa 120° schneiden.

Im polarisirten Licht erscheinen sehr lebhafte Interferenzfarben. Dichroismus ist nicht zu beobachten. Zwischen rechtwinklig gekreuztem Nichol werden die Blättchen durch alle drei Pinakoidflächenpaare gesehen, zweimal dunkel, und zwar immer, wenn eine Lang- oder Schmalseite des Rechteckes einem Nicholhauptschnitt parallel ist. Die Krystalle sind also rhombische.

Wie wir bei einem Versuche in den letzten Tagen erfuhren, erhält man das alkoholhältige Natriumglycerinat direct in Krystallen, wenn man das wasserfreie Glycerin in eine heisse Lösung von Natriumäthylat in überschüssigem Alkohol einträgt, beim Erkalten der Mischung. Der Überschuss an Alkohol betrug die gleiche Menge, welche zur Lösung des etwa gebildeten Natriumglycerinates (S. p. 4.) nöthig gewesen wäre.

Die Versuchsanordnung für die Einwirkung von trockenem Kohlenoxydgas[1] auf entalkoholtes Natriumglycerat entsprach der von Geuther (l. c. p. 1.) für analoge Fälle angegebenen. Es wurden für je einen Versuch circa 40 Grm. von im Ölbad bei 180° entalkoholtem Natriumglycerat in eine sorgfältig getrocknete weite Verbrennungsröhre eingefüllt und in einem Luftbad, welches drei Thermometer enthielt und mit drei Bunsen'schen Brennern auf 185—190° erhitzt war, der Einwirkung von durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetem Kohlenoxydgas ausgesetzt. Am Ende der Röhre war ein rechtwinklig gebogenes, in eine feine Spitze ausgezogenes Ableitungsrohr mittelst eines Korkes angefügt.

Erst zwischen 150—160° C. trat bei einem Gasstrom von mässiger Geschwindigkeit volle Absorption des Kohlenoxydgases ein, bei 180° C. ging ein sehr angenehm harzartig riechendes farbloses Destillat von der Consistenz eines dünnflüssigen Syrups über, welches sich am Ende der Röhre ansammelte, und dem sich nach längerer Dauer der Einwirkung auch braun gefärbte Producte beimengten. Nachdem das Kohlenoxydgas 16—24 Stunden lang hinüber geleitet war, traten keine trockenen Destillationsproducte mehr am Ende der Röhre auf, es war mehr keine Absorption des Gases bemerkbar und somit die Einwirkung abgeschlossen. In dieser Weise wurden ungefähr 300 Grm. Natriumglycerat behandelt. Die am Ende der Röhre angesammelten Producte der trockenen Destillation wurden für sich aufgesammelt und untersucht *(a)*.

Der Röhreninhalt zeigte sich nach beendeter Operation stellenweise stark gebräunt, im Übrigen aus einer krümeligen,

---

[1] Dasselbe wurde aus gelbem Blutlaugensalz und concentrirter Schwefelsäure dargestellt.

weisslichen Masse bestehend. Derselbe wurde in Wasser gelöst die entstandene stark alkalische Lösung so lange der Destillation unterworfen, als an den hinübergehenden Tropfen der eigenthümliche brenzliche Geruch des Destillates wahrnehmbar war. Das Destillat wurde hierauf mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und mit frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässert. *(b)*.

Der Rückstand von der Destillation der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen allmälig mit soviel Schwefelsäure versetzt, um sämmtliches Natrium in saures Sulfat zu verwandeln, wobei starkes Aufbrausen von entwickelter Kohlensäure stattfand und hierauf bis zur möglichsten Concentration der Destillation unterworfen. Das stark sauere Destillat, welches eine schwache emulsionähnliche Trübung zeigte und nach längerem Stehen eine geringe Menge einer hellgelben öligen Schicht abschied, wurde mit vorher entalkoholtem Äther ausgezogen. *(c)*.

Der nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren vorhandene Rückstand wurde zunächst mit Äther so lange geschüttelt, als sich dieser braun färbte. *(d)*.

Die nach dieser Extraction zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des Äthers schliesslich zur Wiedergewinnung von etwaigem bei der Reaction unzerlegt gebliebenem Glycerin benützt. *(e)*.

a) Die gesammelten Producte der trockenen Destillation — 70 C. C. einer bräunlich gelben angenehm harzartig riechenden Flüssigkeit — haben wir zunächst über freiem Feuer zu destilliren versucht; doch bewog uns das bald eintretende heftige Stossen, den Versuch am Ölbade fortzusetzen. Hiebei wurden zwei Hauptproducte erhalten, deren Eines zwischen 80—95° C. hinüberging, während der bei weitem grössere Theil zwischen 170—190° destillirte. Auch bei 100° blieb der Quecksilberfaden längere Zeit stehen; es enthielten die Destillate somit auch Wasser. Es wurden diese daher vor dem Fractioniren behufs Entwässerung, zugleich in Rücksicht auf etwa vorhandene ketonartige Körper mit frisch geschmolzenem kohlensaurem Kali versetzt, und zwar so lange, bis nach dem mehrmaligen Abheben des gelösten kohlensauren Kalis, das neu hinzugefügte wasserfreie Salz nicht mehr in Lösung ging.

Der Rückstand des eben geschilderten Destillationsversuches enthielt ausser einer schwarzbraunen Masse, die sich leicht in Alkohol löste, einen weisslichen darin unlöslichen Theil, welcher bei der Untersuchung als kohlensaures Natron erkannt wurde.

Nachdem vollkommen entwässert war, wurde von Neuem destillirt, und wir erhielten schliesslich nach längerem Fractioniren:

1. der Hauptmenge nach circa 50 C. C. zwischen 188—191° C. corr. übergehendes Destillat;
2. eine geringe Menge, kaum über 1 C. C., zwischen 196—206° C. corr.;
3. eine sehr geringe Menge zwischen 205—212° C. corr. übergehend, welche bei der weiteren Fractionirung des ursprünglich zwischen 182—190° C. übergegangenen Theiles erhalten wurde,
4. und eine sehr geringe Menge, welche schon unter 100° C. zwischen 67—72·5° C. überdestillirte.

Es wurde alles bei 189° C. corr. Übergehende gesammelt und zur weiteren Analyse verwendet. Das Destillat war eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit von angenehmen Geruch.

I. 0·1865 Grm. Substanz gaben, im Bayonettrohr mit Kupferoxyd verbrannt, 0·3255 Grm. Kohlensäure und 0·1791 Grm. Wasser;

II. 0·2893 Grm. Substanz 0,5011 Grm. Kohlensäure und 0,2763 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_3H_8O_2$
C	47·59	47·18	47·36
H	10·67	10·61	10·52

Die Bestimmung der Dampfdichte der Flüssigkeit wurde nach dem Verfahren von V. Meyer[1] mit Benützung der sehr zweckmässigen Modification von J. Piccard[2] ausgeführt.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XI, 1867 und 2253.

[2] Ibidem, XIII, 991.

I. 0·0195 Grm. Substanz verdrängten bei der Temperatur des siedenden Äthylbenzoats 7·0 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20° C. und bei einem Barometerstande von 712·75 Mm. (umgerechnet von Wiener Zoll.)

II. 0·0484 verdrängten 16,1 C. C. Luft, gemessen bei einer Temperatur von 20·5° C. und bei einem Barometerstande von 713 Mm.

Dampfdichte:

Gefunden		Berechnet
I	II	
2·52	2·73	2·62

Das spec. Gewicht der Flüssigkeit fanden wir bei 19° C. 1·047. Wurtz[1] findet für das zwischen 188—189° C. siedende Propylenglycol bei 0° C. ein spec. Gewicht von 1·051, bei 23° C. 1·038, Bêlohoubek[2] für das bei 187° C. siedende Product ein spec. Gewicht von 1·054 bei 0° C. Es ist somit das Hauptproduct der trockenen Destillation als Propylenglycol genügend charakterisirt.

Wie schon oben erwähnt, wurden von den übrigen Fractionen, welche oberhalb und unterhalb des analysirten Productes lagen, nur sehr geringe Mengen erhalten. In Bezug auf das bei 212° C. siedende Product war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass neben Isopropylenglycol auch das Trimethenglycol entstanden sei; in Beziehung auf das Verhalten der Siedepunkte bei mehratomigen Alkoholen, wäre es auch möglich gewesen, dass eines der niedriger siedenden Producte sich als eines der Butenglycole erweist. Doch ergab sich aus den Verbrennungsanalysen, dass sowohl die nieder siedenden als die höher siedenden Fractionen auf das Hauptproduct hinweisen, zugleich zeigte das bei 212° C. siedende Product einen zu hohen Kohlenstoffgehalt um als isomeres des Propylenglycol aufgefasst werden zu können. Es ergab die Fraction von 180—183° C. an C 47 Procent und H 10·5 Procent die Fraction von 207—212 an C 49·05 Procent und an H 10·0 Procent.

---

[1] Annal. d. Chimie III S. LV. p. 439.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XII, 1872.

Auch bei den geringen Mengen, welche unter 100° C. gewonnen wurden, konnte der Siedepunkt mit den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse nicht in Einklang gebracht werden, um so weniger als der weiteren Fraction des Productes durch die geringe Menge, die wir zur Verfügung hatten, eine Schranke gesetzt war. Doch weisen die Resultate der Verbrennungsanalyse des zwischen 67 und 72° C. erhaltenen Productes ziemlich deutlich auf Methylalkohol hin.

Es ergaben 0·1651 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0·2205 Grm. Kohlensäure und 0·1975 Grm. Wasser

In 100 Theilen:

		Berechnet für CH_4O
C	36·4	37·5
H	13·3	12·5

b) Die Producte der alkoholischen Destillation ergaben nach dem Verjagen des Äthers, eine geringe Menge eines braunen Syrups, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen eine spärliche krystallinische Ausscheidung zeigte. Die Krystalle wurden durch Abpressen so weit als möglich gereinigt; sie waren in Wasser, Alkohol und Äther, sammt den daran hängenden schmierigen Producten löslich. Für eine Elementaranalyse war die vorhandene Menge nicht ausreichend. Der Schmelzpunkt der Kryställchen schwankte bei mehreren Bestimmungen zwischen 131—137° C.

c) Der ätherische und mit Wasser gewaschene Auszug des sauren Destillates liess nach dem Verjagen des Äthers einen so geringen Rückstand, dass auf eine Trennung der Säuren durch fractionirte Destillation nicht gedacht werden konnte. Der schwach braun gefärbte Rückstand hatte einen stechenden Geruch und war zum grössten Theile im Wasser leicht löslich, nur eine geringe Quote der Säuren schwamm in Form eines Fettauges auf dem Wasser.

Nachdem eine Probe der wässerigen Lösung der flüchtigen Säuren mit Quecksilberoxyd erwärmt, dieses unter gleichzeitiger Gasentwicklung reducirte, so wurde die Gesammtmenge der Lösung am Rückflusskühler zur Entfernung der Ameisensäure

so lange hei allmäligem Zusatz von Quecksilberoxyd gekocht, bis nach weiterem Zusatz dieses keine Entwicklung von Kohlensäuregas mehr bemerkbar war, was nach Verbrauch von ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd eintrat. Hierauf wurde von abgeschiedenem metallischem Quecksilber abfiltrirt, das Filtrat zur Abscheidung von gelöstem Quecksilber mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom entstandenen Niederschlag wieder getrennt und die mit kohlensaurem Natron gesättigte Flüssigkeit aus dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der alkoholische Auszug des Rückstandes lieferte mit Schwefelsäure angesäuert und erhitzt keinen Geruch nach Essigäther.

Ein anderer kleiner Theil der sauren Flüssigkeit wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade verjagt war, zur Vorprobe mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und das alkoholische Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der krystallinische Rückstand roch deutlich nach Buttersäure, und deutete durch seine Krystallform — rhombische Blättchen — und durch die Löslichkeitsverhältnisse in absolutem Alkohol auf buttersauren Baryt.

Wir haben daher den ganzen disponiblen Rückstand der in Wasser gelösten flüchtigen Säuren nach der Oxydation der Ameisensäure mittelst Quecksilberoxyd und nachdem das überschüssige Quecksilber entfernt war, mit Soda neutralisirt und zur Trockene eingedampft, die trockene Masse am Rückflusskühler wiederholt mit heissem absolutem Alkohol extrahirt und nach dem jeweiligen Erkalten filtrirt; auf diese Weise erhielten wir ein in kaltem Alkohol leicht lösliches Natronsalz in der ungefähren Menge von etwas über 1·5 Grm.

Der Rückstand wurde nun noch einmal mit heissem absolutem Alkohol behandelt und diesmal auch heiss filtrirt. Beim Erkalten des alkoholischen Filtrates wurde eine sehr geringe Menge, 0·12 Grm., eines Natronsalzes abgeschieden. Die Natriumbestimmung dieser geringen Menge ergab keine Zahlen, welche mit hinreichender Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer reinen Verbindung schliessen liessen. Die minimale Menge einer in Wasser unlöslichen flüchtigen Säure wurde mit heissem Wasser gewaschen und dann mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Aus

dem trockenen Rückstande löste Alkohol circa 0·1 Grm. eines stark nach *Anethum graveolens* riechenden Salzes.

Das in kaltem Alkohol leicht lösliche Salz in der Menge von über 1 Grm. ergab zunächst bei der Natriumbestimmung folgendes Resultat: 0·3570 Grm. der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben 0·2225 Grm. Natriumsulfat, gleich 20·19 Procent Natrium. Da das Natronsalz der Milchsäure und das der Buttersäure in ihrem Gehalt an Natrium (das erstere mit 20·5 Procent Na, das zweite mit 20·9 Procent Na) so nahe stehen, dass die von uns erhaltene Differenz, innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung eines möglicherweise nicht chemisch reinen Salzes zu liegen kommt, so wurde zur weiteren Feststellung desselben die organische Analyse benützt.

Es ergaben 0·2249 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 0·2971 Grm. CO_2, 0·1127 Grm. H_2O (und 0·1084 Grm. CO_3Na_2).

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7NaO_2$
C....41·52	43·6
H.... 5·6	6·3

Wir haben daher das Salz, welches auf buttersaures Natron hinwies, behufs nochmaliger Reinigung mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt.

Der Rückstand der alkoholischen Lösung ergab wie oben bis zum constanten Gewichte getrocknet bei der Analyse folgende Daten:

0·2231 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0·3069 CO_2, 0·1244 H_2O (und 0·1075 CO_3Na_2).

0·1616 Grm. ergaben 0·1680 Grm. Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7NaO_2$
C....43·00	43·6
H.... 6·2	6·3
Na...20·9	20·9

wonach das Salz als buttersaures Natron erkannt wurde.

Der Rest des disponiblen buttersauren Natrons wurde zur Entscheidung der Frage, ob hier Normale oder Iso-Buttersäure vorliegt, in das Kalksalz übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die freigemachte Säure abdestillirt, das Destillat mit Kalkwasser in geringem Überschusse versetzt, hierauf Kohlensäure eingeleitet, zum Verjagen der überschüssigen Kohlensäure wieder eingedampft, und aus dem trockenen Rückstande das Kalksalz der Buttersäure mit heissem Wasser extrahirt.

Beim Eindampfen der Lösung, welche deutlich nach Buttersäure roch, schied sich nach längerem Erwärmen an der Oberfläche der concentrirten Lösung das Kalksalz in Form einer krystallinischen Schichte ab.

Diese wurde mit der Platinspatel abgehoben. Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrockneten Krystalle erschienen unter dem Mikroskope als rhombische Blättchen; sie behielten ihren fettigen Krystallglanz — verwitterten also nicht.

0·3740 Grm. Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0273 Grm. Wasser. [1]

0·2650 Grm. Substanz lieferten nach starkem Glühen 0·0660 Grm. Kalk.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2\,Ca + H_2O$
H_2O.	7·29	7·57
Ca..	17· 8	17·24

Die Buttersäure ist demnach durch das Verhalten des Kalksalzes als Normale Buttersäure charakterisirt.

Der braun gefärbte ätherische Auszug *d* liess nach dem Verjagen des Äthers eine harzartige, glänzende, syrupöse Masse zurück, welche, da sie beim Behandeln mit verschiedenen Lösungs-

[1] Gegenüber Linnemann (Annalen der Chemie CLX. 230) stimmen unsere Erfahrungen mit denen von Grünzweig (Annalen der Chemie CLXII. 204), dass der normalbuttersaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser bei 100° verliert.

mitteln immer wieder dasselbe, einer näheren chemischen Charakteristik unzugängliche Product lieferte, nicht weiter untersucht wurde.

Eine Quote des Rückstandes der mit Äther extrahirten sauren Flüssigkeit *e* wurde, wie schon oben erwähnt, zum Nachweis von etwa unzersetztem Glycerin benützt; dieselbe wurde, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft. Der zähe klebrige Rückstand wurde mit absolutem Alkohol möglichst verrieben, mehrere Stunden lang mit demselben digerirt, hierauf die alkoholische Lösung filtrirt. Beim Abdestilliren des Alkohols aus dieser Lösung trübte sich nach dem Verjagen des Alkohols die Flüssigkeit durch Abscheidung nunmehr unlöslicher Barytverbindungen. Der Rückstand wurde nun so lange mit absolutem Alkohol aufgenommen, bis sich die alkoholische Lösung beim Destilliren nicht mehr trübte. Schliesslich wurde der Rückstand der letzten Destillation in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit der zehnfachen Menge Äther versetzt, von der nach mehrstündigem Stehen gebildeten Abscheidung abfiltrirt, und diese mit Alkohol-Äther gewaschen. Der nach dem Verdampfen der Lösung zurückgebliebene Rückstand zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Glycerins.

Es erscheint demnach als Hauptproduct der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Mononatriumglycerat: Propylenglycol. Als Nebenproducte traten auf: Methylalkohol, Kohlensäure, Ameisensäure und Normal-Buttersäure. Da Methylalkohol auch von A. Fernbach[1] aus den Destillationsrückständen der nach Bêlohoubek[2] ausgeführten Gewinnungsmethode des Propylenglycols zu gleicher Zeit neben sehr geringen Mengen von Äthyl- und Propylalkohol aufgefunden wurde, so differiren die Producte der von uns ausgeführten Reaction sehr wenig von jenen, welche Bêlohoubek bei der trockenen Destillation von Glycerin mit Natriumhydroxyd erhielt.

Nur das Auftreten der Normal-Buttersäure würde der Vermuthung Raum geben, dass eine Synthese von CO mit einem Reductionsproducte des Glycerins stattgefunden habe, doch ist

---

[1] Bullet. de la Soc. chim. de Paris XXXIV.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. XII. 1872.

das Vorkommen derselben in der von uns beobachteten geringen Menge auch durch eine secundäre, bei der hohen Versuchstemperatur leicht mögliche Reaction, ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Was die Ausbeute an Propylenglycol betrifft, so erhielten wir 10 Procent von dem Gewichte des verarbeiteten Glycerins an reinem Producte vom Siedepunkt 189° C. Berücksichtigen wir jedoch, dass aus einer Probe des Rückstandes vom sauren Destillate so bedeutende Mengen von Glycerin wieder gewonnen wurden, dass wir annehmen müssen, es sei kaum mehr als 75 Procent des Glycerins in die Reaction mit einbezogen worden, dann erhöht sich die Ausbeute auf 13·3 Procent.

Bêlohoubek erhielt bei der trockenen Destillation des Mononatriumglycerates nur 10 Procent an Rohpropylenglycol (Fraction zwischen 183—195°, ein anderesmal zwischen 182—186°) und beim Destilliren des Glycerins mit Natriumhydroxyd sogar bedeutend weniger.

Zur Picrotoxinfrage.

Von **L. Barth** und **M. Kretschy.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. December 1881.)

Zu Anfang des Jahres 1880 veröffentlichten wir eine Abhandlung „Untersuchungen über das Picrotoxin" in der wir die Resultate einer höchst langwierigen, mühevollen, und wie wir wohl behaupten können, mit Sorgfalt ausgeführten Untersuchung niederlegten, Resultate welche einigermassen von den bis dahin bekannten abwichen. Die Herren Paternó und Oglialoro, welche in den letzteren Jahren sich ebenfalls eingehend mit dem Studium des Picrotoxins beschäftigten, haben nun zu Anfang dieses Jahres in der Gazzetta Chimica (XI. Jahrgang, 1. Heft, pag. 36), eine längere Polemik gegen unsere Arbeit publicirt, angeblich zum Zwecke, ihre Verdienste um die Erforschung dieses Körpers, die wir nicht berücksichtigt haben sollen, klarzulegen, in Wirklichkeit aber, um in einer durchaus ungerechtfertigten Weise, zum Theile gestützt auf missverstandene Bemerkungen unsere Arbeit als nicht vertrauenswürdig und einer „aufmerksamen kritischen Prüfung" nicht Stand haltend, zu bezeichnen.

So wenig einladend es ist, solche Polemik fortzusetzen, so müssen wir doch um nicht durch unser Schweigen falsche Deutungen zu veranlassen, einiges auf die Auseinandersetzungen von Paternó und Oglialoro erwidern, wobei wir gleich bemerken, dass wir weder auf alle Einwände, noch alle Unrichtigkeiten, eingehen können, da unsere Polemik sonst zu ausgedehnt werden müsste, sondern dass wir uns begnügen, einige der vornehmlichsten Einwände zu entkräften, es dem aufmerksamen und sich dafür interessirenden Leser der früheren beiderseitigen Abhandlungen überlassend, Wahres und Falsches in den anderen Punkten zu unterscheiden. Auch Schmidt und Löwenhardt

veröffentlichten in den Berl. Ber. (1881, pag. 818) eine Abhandlung, in der sie eine andere Picrotinformel aufstellen und gegen unsere Auffassung des „alten" Picrotoxins, als eines Gemisches, sich aussprechen. Wir werden gelegentlich unten auch auf diese Abhandlung zurückkommen.

Zunächst resumiren wir kurz die Resultate unserer genannten Untersuchung.

Der bisher Picrotoxin genannte Körper ist ein Gemisch von hauptsächlich zwei, äusserst schwierig durch indifferente Lösungsmittel trennbaren, aber immerhin trennbaren, Körpern, deren einer nach $C_{15}H_{16}O_6$ zusammengesetzt, bitter schmeckt, sehr giftig ist und für den wir den Namen Picrotoxin beibehielten, während der andere bitter schmeckt, im reinen Zustande nicht giftig ist, von uns Picrotin genannt wurde und der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ entspricht.

Die zwei genannten Verbindungen haben wir zuerst in reinem Zustande dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Die Richtigkeit unserer Angaben müssen wir auch heute noch aufrecht erhalten.

Paternò und Oglialoro haben vor unserer Publication das „neue" Picrotoxin (von ihnen später Picrotoxinin genannt) niemals rein in Händen gehabt, was sie Picrotoxid nennen, ist wahrscheinlich ein durch die Einwirkung von Salzsäure daraus hervorgegangenes Polymeres. Ebenso haben sie Picrotin stets nur mit etwas Picrotoxin verunreinigt erhalten und es erklären sich daraus die allerdings nicht grossen Analysendifferenzen, sowie die abweichenden Beobachtungen über die toxischen Wirkungen. Sie stellen für das Picrotin die Formel $C_{15}H_{18}O_7$ auf, behaupten zuletzt, das alte Picrotoxin sei eine, wenn auch lose Verbindung gleicher Moleküle $C_{15}H_{16}O_6$ und $C_{15}H_{18}O_7$ demgemäss nach $C_{30}H_{34}O_{13}$ zusammengesetzt, welche Formel sie $\left.\begin{matrix}C_{15}H_{17}O_6\\C_{15}H_{17}O_6\end{matrix}\right\}O$ schreiben. Sie sagen unsere Arbeit halte einer genauen Kritik nicht Stand, weil wir willkürlich verfahren seien in der Auswahl unserer Analysen. Ausserdem bringen sie einige sogenannte Beweise für ihre Behauptung.

Wir werden im Folgenden nur die hauptsächlichsten Angriffe entkräften, die sich vornehmlich gegen die von uns behauptete

Zusammensetzung des Picrotins und gegen unsere Ansicht das alte Picrotoxin sei ein Gemische, richten.

Der Vorwurf, dass wir willkürlich in der Auswahl der Analysen vorgegangen seien, ist ungerechtfertigt. Wir haben stets nur die Substanzen für rein angesehen, welche die betreffende specifische Krystallform hatten und die sich bei weiterem Umkrystallisiren, soweit es wenigstens das Picrotin betrifft, durchaus nicht mehr änderten,[1] die als erste Krystallisation, sowie aus den letzten Mutterlaugen ausgeschieden, übereinstimmende Zahlen gaben.

Dies wird aus der aufmerksamen Lectüre unserer Abhandlung Jedem klar werden.

Da wir überdies auf unsere Analysen die grösste Sorgfalt verwendet haben, wird man uns wohl kaum einen constanten Fehler von 0.5% bei denselben zum Vorwurfe machen können. Wenn zwei Körper die im C-Gehalte um circa 4% differiren, gemischt sind und durch Umkrystallisiren getrennt werden müssen, so besteht wohl die Berechtigung, diejenigen Substanzen als die reinsten anzusehen, welche innerhalb dieser Grenzen am weitesten von einander differiren. Wir haben desshalb auch die niedersten Zahlen für die Eine (Picrotin) mit rund 57.4% C für die besten gehalten.

Auf eine Widerlegung des Vorwurfes, dass unsere niedrigeren Zahlen für Kohlenstoff vielleicht durch einen Aschengehalt bedingt seien, glauben wir wohl ernstlich nicht eingehen zu müssen.

Eine Hauptstütze für die Reinheit unseres Picrotins fanden wir im physiologischen Verhalten desselben, da dieser Körper sich als ungiftig erwies. Paternó und Oglialoro bezweifeln die Beweiskräftigkeit der betreffenden Versuche, die Herr Prof. v. Fleischl anzustellen die Güte gehabt hatte, indem sie, die Verschiedenheit der Versuchsthiere hervorhebend, im Wesentlichen behaupten ein Kaninchen respective ein Frosch sei kein Fisch.

Wir glaubten, dass die Versuche Fleischl's überzeugend seien. Zu unserem Bedauern haben Paternó und Oglialoro mit

[1] Die merkwürdige Umwandlung, welche das neue Picrotoxin unter nicht genau zu ermittelnden Umständen beim Kochen mit Wasser erfährt und die am ehesten durch eine Wasseraufnahme erklärt werden kann (Monatshefte I, S. 118—120), haben wir wahrheitsgemäss beschrieben und halten sie besonders desswegen für interessant, weil das Umwandlungsproduct ($4(C_{15}H_{16}O_6) + H_2O$) ebenso giftig ist, wie der Ausgangskörper und dieselbe Krystallform besitzt.

ihrem unreinen Präparate durch Herrn Chirone Vincenzo, Director des pharmacologischen Laboratoriums der Universität Messina neuerdings Versuche anstellen lassen,[1] welche die Giftigkeit des Picrotins beweisen sollen und die den genannten Physiologen unter anderem zu dem Schlusse bringen; das Picrotin verdient seinen Namen nicht, weil es bitter und zugleich giftig ist. Wir bedauern, wie gesagt, die vergebliche Mühe des Herrn Chirone Vincenzo, denn ein Präparat das 57.8—58.0% C bei der Analyse liefert, enthält noch circa 10% des giftigen Picrotoxins, muss daher, wenn auch in viel geringerem Grade, giftig sein. Prof. v. Fleischl hat die Gefälligkeit gehabt, nochmals mit unserem ganz reinen Picrotin Versuche, auch an Fischen, anzustellen und dabei neuerdings die Ungiftigkeit dieses Körpers constatiren können. Mit unreinem Picrotin vom C-Gehalte 58.0—58.2 hat er dagegen gerade so wie Chirone Vincenzo Vergiftungserscheinungen beobachtet.

Er theilt uns über seine Beobachtungen Folgendes mit:

„Die Einwände, welche Herr Chirone Vincenzo gegen meine Untersuchungen der physiologischen Wirkungen des Picrotins gemacht hat, lassen sich dahin zusammenfassen, dass ich auch an Fischen hätte Versuche machen sollen und dass ich nicht mit hinreichend grossen Dosen gearbeitet habe. Da diese Einwände durch ein paar Versuche leicht zu beseitigen sein mussten, wenn sie nicht berechtigt waren, und da mir Herr Prof. v. Barth abermals reines Picrotin zur Verfügung stellte, so machte ich folgende Versuche.

Ich bereitete mir eine möglichst concentrirte Picrotinlösung in physiologischer Kochsalzlösung. Es wurden nämlich gelöst in 45 Grm. Wasser 0.300 Grm. Kochsalz und 0.030 Grm. Picrotin, so dass also 1 CCtm. der Flüssigkeit $^2/_3$ Mgrm. Picrotin enthielt. Eine Schwierigkeit liegt in der geringen Löslichkeit dieser Substanz. Man ist gezwungen, um eine bestimmte Quantität desselben dem Thierkörper einzuverleiben, so grosse Mengen des Lösungs-

[1] Ricerche sperimentali sulla azione biologica della Picrotina, o idrato di Picrotoxide del Dr. Chirone Vincenzo, Direttore del Laboratorio di Farmacologia sperimentale della R. Università di Messina. Milano, Typografia Fratelli Rechiedei 1880.

mittels mit einzuführen, dass diese an und für sich nicht mehr indifferent sind.

Ich habe nun verschiedenen Species kleiner Fische von dieser Lösung verhältnissmässig sehr grosse Mengen, theils unter die Haut, theils in die Bauchhöhle eingespritzt und niemals Vergiftungserscheinungen beobachtet. Wohl sind einige Thiere nach kürzerer oder längerer Zeit (1—6 Tage) gestorben, aber es ist gewiss weiter nicht verwunderlich, wenn von mehreren Fischen, deren jedem man eine an sich indifferente Flüssigkeit im Volumen von etwa einem Sechstel des ganzen Thieres aufs Gerathewohl irgendwohin in den Leib spritzt, nicht alle diesen Eingriff ohne Weiteres vertragen und überleben. Hingegen sind die Fälle in denen die Injection gut ertragen wurde, vollkommen beweisend für die Behauptung, dass das Picrotin keine giftige Substanz ist. Einem fingerlangen Fischchen, wurden 3 Kctm. der Lösung eingespritzt, entsprechend 2 Mgrm. der Substanz. Es trat gar keine Reaction ein, ich wog das Thier 8 Tage nach dem Versuche, sein Gewicht betrug 25 Grm.

Um einem Menschen von mittleren Dimensionen eine analoge Menge des „Giftes" beizubringen, müsste man ihm mindestens 6 Grm. der Substanz einverleiben. — Andere Fische im Gewichte von 20—35 Grm. vertrugen Einspritzungen von 3 Mgrm. der Substanz ganz gut und lebten noch wochenlang nach dem Versuche.

Ein etwas grösserer Fisch (circa 50 Grm. schwer) vertrug sogar eine Injection von 10 Mgrm., ohne irgend welche Vergiftungserscheinungen zu zeigen.

Chirone Vincenzo's Fische starben regelmässig, wenn er ihnen $^1/_2$ Mgrm. seiner Substanz oder mehr beibrachte.

Da seine Beobachtungen gewiss und unzweifelhaft richtig sind, so bleibt nichts übrig, als zu schliessen, dass wir beide mit verschiedenen Substanzen experimentirt haben, und zwar Chirone Vincenzo mit einer giftigen, ich mit einer ungiftigen.

Als ich nun aber mit einem Präparate operirte, das als „unreines Picrotin" (C-Gehalt 58.0—58.2 %) bezeichnet und mir ebenfalls von Prof. v. Barth übergeben war, traten bei allen Fischen Vergiftungserscheinungen ein, ähnlich wie sie Chirone Vincenzo beschreibt und wie sie, als von Picrotoxin herrührend, schon seit langem bekannt sind."

Wenn daher eine Substanz, die nach der ganzen Sachlage leicht noch mit einer C-reicheren giftigen verunreinigt sein kann, sich als giftig erweist, während derselbe Körper, nachdem er durch wiederholtes Reinigen 0. —0.5% C verloren hat, sich als durchaus ungiftig zeigt, so ist man wohl berechtigt die niedrigsten für C gefundenen Zahlen, als die der reinsten Substanz entsprechenden anzusehen, zumal wenn dieselbe endlich trotz wiederholten Umkrystallisirens in ihrer Zusammensetzung vollständig unverändert bleibt.

Die Behauptung von Paternó und Oglialoro, dass das Picrotin (ihr Hydrat des Picrotoxids) unter Umständen (bei der Behandlung mit Acetylchlorid) Picrotoxid (das Polymere des neuen Picrotoxins) zu liefern vermöge, welche allerdings nur einmal (Gazz. chim. ital. 1877, pag. 196) aufgestellt, doch später (Gazz. chim. 1881, pag. 44) wieder für die Richtigkeit der Formel $C_{15}H_{18}O_7$ ins Feld geführt wird, ist nicht bewiesen. Ist das Picrotin a priori mit Picrotoxin (neu) verunreinigt, so kann letzteres allerdings unter geeigneten Bedingungen als Picrotoxid gewonnen werden. Die von Paternó und Oglialoro hierüber gemachte Angabe (l. c.) stimmt mit dieser Auffassung vollständig überein.

Der „nothwendige“ Zusammenhang der Formeln des Picrotins und (neuen) Picrotoxins, besteht also nicht, wenn er auch für den ersten Augenblick etwas Bestechendes hat.

Die Bemerkung, welche Paternó und Oglialoro bei dieser Gelegenheit (Gazz. chim. 1881, pag. 44) machen, dass wir für unser (neues) Picrotoxin die von ihnen zuerst gebrauchte Formel $C_{15}H_{16}O_6$ zugestehen (ammettono) ist nicht richtig. Paternó und Oglialoro haben diese Formel für ihr Picrotoxid gebraucht, von dem wir gezeigt haben, dass es höchst wahrscheinlich ein Polymeres unseres (neuen) Picrotoxins ist. Dieses letztere, wir wiederholen es, haben Paternó und Oglialoro niemals in Händen gehabt, bevor sie es nicht nach unserer Methode, durch fractionirte Krystallisation aus dem Rohpicrotoxin, dargestellt hatten.

Die Bezeichnung „Picrotoxid“ bleibt selbstverständlich für den von Paternó und Oglialoro entdeckten polymeren Körper aufrecht.

Wir haben uns noch weiter bemüht, Beweise für die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$ aufzufinden, unsere

diesbezüglichen Versuche waren aber leider nicht vom gewünschten Erfolge begleitet. Wir erwähnen hier nur diejenigen, welche wir, anknüpfend an frühere Beobachtungen des einen von uns, angestellt haben, um zu einem Nitroproducte, respective zu einem salpetersauren Äther zu gelangen.[1]

Reines Picrotin wurde mit einem Gemische von 5 Theilen Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) und 11 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit sorgfältig verrieben. Zunächst trat Erweichung der Substanz ein, die in zähen Klümpchen auf dem Säuregemische schwamm, nach wenigen Minuten erfolgte vollkommene Lösung ohne jegliches Entweichen rother Dämpfe, überhaupt ohne Gasentwicklung und ohne merkliche Färbung Nach einer halben Stunde wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich ein voluminöser weisser Körper ausschied, der über 70% des angewendeten Picrotins betrug und nach dem vollkommenen Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellte. Unter dem Mikroskope erschien er in Form undeutlich krystallinischer Körner. Er ist stickstoffhältig, ziemlich schwerlöslich in heissem Alkohol und Wasser, schwerlöslich auch in Äther. Weder beim Erhitzen noch durch Schlag explodirt er. Die Analysen dieser Substanz von verschiedenen Bereitungen stimmten aber unter einander nicht überein und zu etwaigen Trennungsversuchen fehlte es uns an genügendem Materiale. Zur Analyse

[1] Ich will hier speciell auf die Frage der Herren Paternó und Ogialoro antworten, warum meiner vor 19 Jahren ausgeführten Untersuchung, in unserer letzten Publication gar nicht weiter gedacht wurde. Einfach desshalb nicht, weil Resultate, die mit einer Substanz erhalten wurden, welche für einheitlich galt, aber ein Gemenge ist, jeden Anspruch au Brauchbarkeit zur Ableitung von Formeln und zum Ziehen von Schlüssen verloren haben. Was speciell das Bromproduct betrifft, in dem ich damals 40.7% Brom gefunden habe, so ist zu bemerken, dass keiner der nachfolgenden Bearbeiter in derselben Weise bromirt hat, wie ich damals. Verfährt man so, wie dort angegeben, so erhält man bromreiche Producte, die allerdings zum Theile ihre Krystallisationsfähigkeit eingebüsst haben. Wiederholt man, mit der schon einmal mit Brom behandelten Substanz das Verfahren, so erhält man schliesslich einen dicken Syrup, sehr bromreich, der auch nach Monaten kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Ein ähnliches Gemisch muss mir damals zur Analyse vorgelegen haben, und bei der geringen Substanzmenge, die mir zur Verfügung stand, konnte ich eine Reinigung und Trennung nicht durchführen. B.

wurde der Körper bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet. Wir fanden:

	I	II	III	IV	V
C....	50·1	50·3	50·4	51·7	52·9
H....	4·0	4·0	4·3	4·4	4·5
N....	6·8	6·6	5·7	—	5·3

Diese Zahlen sind insoferne bemerkenswerth, als sich aus keiner der bis jetzt vorgeschlagenen Picrotinformeln ($C_{25}H_{30}O_{12}$, $C_{21}H_{24}O_{10}$, $C_{15}H_{18}O_7$) für den in Rede stehenden Körper als Nitroproduct Formeln rechnen lassen. Das Verhältniss von C zu N, respective zu O ist derart, dass man bei dem Nitrirungsvorgange auch eine Sauerstoffentziehung (wohl am besten durch Wasserverlust in Folge der Wirkung der Schwefelsäure zu erklären) annehmen muss. Unter dieser Voraussetzung könnte man die Substanz für ein Gemisch aus zweifach und dreifach nitrirtem Picrotin, dem zugleich 2—3 Mol. Wasser entzogen wurden, ansehen.[1]

Einen solchen wasserärmeren Körper aus Picrotin durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure allein zu erhalten, war nicht möglich, da sich das Picrotin dabei offenbar weiter verändert, mit gelber Farbe in Lösung geht und diese Lösung nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch Bariumcarbonat, beim Eindampfen sich fortwährend trübt, endlich zu einer gelben amorphen Masse eintrocknet, die schwefel- und baryumhältig ist.

Alle beschriebenen Versuche waren daher hinsichtlich ihres Hauptzweckes gänzlich resultatlos geblieben.

Der Vollständigkeit wegen erwähnen wir, dass auch das (neue) reine Picrotoxin einem Nitrirungsversuche in gleicher Weise wie das Picrotin unterzogen wurde und dabei ein gänzlich abweichendes Verhalten zeigte. Übergiesst man es nämlich mit dem Säuregemische von gewöhnlicher Temperatur, so bemerkt man

[1] Erhitzt man den Körper mit Wasser und Natriumamalgam, so erhält man im Destillate eine geringe Menge von Ammoniak (als Salmiak nachgewiesen), etwa einem Fünftel des Gesammtstickstoffes entsprechend. Reducirt man mit Zinn und Salzsäure, so trocknet die Flüssigkeit, nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff, am Wasserbade zu einer gelben, amorphen, blasigen Masse ein.

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Andreasch, Rudolf: Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans. 276—285.
— Über weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure. 775.

B.

Barth, L. und M. **Kretschy**: Zur Picrotoxinfrage. 796.
Becke, Friedrich: Kryst. Best. der Tribrompropionsäure. 100—101.
— Kryst. Best. der Tribromacrylsäure. 110—112.
Benedikt, R. und **v. Hübl,** A. Freiherr: Über Dinitro- und Trinitroresorcin 323.
— und P. **Weselsky,** siehe Weselsky und Benedikt.
Blaas: Kryst. Best. des alkoholhältigen Natriumglycerats. 785.
Brezina, A.: Kryst. Best. der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure. 30.
— Kryst. Best. des Dinitrodiazoresorcins. 328.
— Kryst. Best. des Platindoppelsalzes der salzsauren Nicotinsäure. 421
— Kryst. Best. des Platindoppelsalzes der salzsauren Isonicotinsäure. 423.
— Kryst. Best. des α-Dichinolins. 494.
Brix, Richard: Über die Bestandtheile des Copaivabalsams (Maracaibo). und die käufliche sogenannte Copaiva- und Metacopaivasäure. 507.
Brühl, Julius Wilhelm: Über den Zusammenhang zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften flüssiger organischer Körper. 716.
Brücke, Ernst: Über eine durch Kaliumhypermanganat aus Hühnereiweiss erhaltene, stickstoff- und schwefelhältige unkrystallisirbare Säure. 23.
— Nachtrag zu der am 7. Jänner gemachten Mittheilung über eine durch Oxydation von Eiweiss erhaltene unkrystallisirbare Säure. 122—125
Brunner, C.: Über directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren. V. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon. 458.

C.

Cobenzl, Albert, Beitrag zur Trennung des Wolframs, von Antimon, Arsen und Eisen nebst Analyse eines sogenannten Pseudometeoriten. 259 bis 265.

D.

Ditscheiner, L.: Kryst. Best. des
resorcindisulfosauren Baryums. 332.
„ Kaliums. 333—334.
„ Natriums. 334—335.
„ Kupfers. 336.
resorcinmonosulfosauren Kaliums. 338—339.
Domac, Julius: Über das Hexylen aus Mannit. 309.
Dubelir, D.: Über den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von kohlensaurem Natron auf die Zusammensetzung des Blutes. 295—308.

E.

Eder, J. M. und G. **Pizzighelli:** Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers. 33.
Etti, C.: Beiträge zur Kenntniss des Catechins. 547.

F.

Fischer, Heinrich: Über resorcinsulfosaure Salze. 331.
v. Fleischl, E.: Physiologische Wirkung des Picrotins. 799—800.
Fossek, W.: Über Condensationsproducte des Isobutyraldehyds. 614.
Freund, August: Über die Bildung uud Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin. 636.
— Über Trimethylen (vorläufige Mittheilung). 642.
Fürth, Hugo: Über die Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte. 416.

G.

Goldschmidt, Heinrich: Über die Einwirkung von molecularem Silber auf die Kohlenstoffchloride. 253—258.
Goldschmiedt, Guido: Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe. 432.
— Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren. 580.
— und M. **v. Schmidt:** Untersuchungen über das Stuppfett. 1.
Gröger, Max: Die Sulfochromite. 266—275.

H.

Haitinger, Ludwig: Über Olefine. 286—294.
— Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus*. 485.
Handl, Al. und Richard **Přibram,** siehe Přibram und Handl.
Heindl, Joh. Bapt.: Über krystallinische Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen. 200.
Herzig, J.: Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol. 192.
— Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure. 398.

REGISTER.